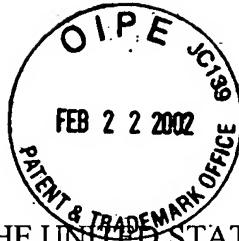


00839.000451



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
: Examiner: Not Yet Assigned
TOMOYA YAMAMOTO ET AL.)
: Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No.: 10/023,930)
: Filed: December 21, 2001)
: For: ION CONDUCTOR STRUCTURAL)
: BODY, PROCESS FOR)
: PRODUCING SAID ION)
: CONDUCTOR STRUCTURAL)
: BODY, RECHARGEABLE)
: BATTERY PROVIDED WITH)
: SAID ION CONDUCTOR)
: STRUCTURAL BODY AND)
: PROCESS FOR PRODUCING)
: SAID RECHARGEABLE)
: BATTERY) February 21, 2002

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

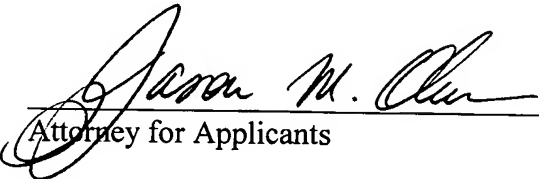
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

2001-387423, filed December 20, 2001

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 240323 v 1



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年12月20日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-387423

[ST.10/C]:

[JP2001-387423]

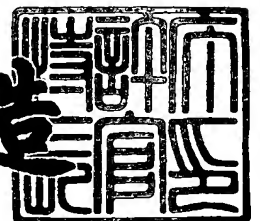
出 願 人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2002年 2月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3003252

【書類名】 特許願

【整理番号】 4616002

【提出日】 平成13年12月20日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法

【請求項の数】 55

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 山本 智也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 赤坂 聡文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 川上 総一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-388370

【出願日】 平成12年12月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

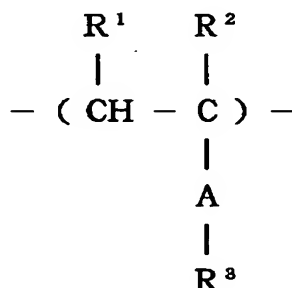
【発明の名称】 イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から主として構成されるイオン伝導構造体において、該高分子マトリックスが、下記一般式（1）で表されるセグメントを少なくとも含有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と一般式（1）の側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有することを特徴とするイオン伝導構造体。

【化1】

一般式（1）



（式中、 R^1 および R^2 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Aは少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数6以上のアルキル基を有する基である。）

【請求項2】 前記一般式（1）の R^3 が、炭素数6から22の直鎖状のアルキル基または炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項3】 前記一般式（1）の R^3 が、炭素数8から18の直鎖状のアルキル基である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項4】 前記一般式（1）のAが $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n -$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n -$ から成る群（m, nは正の整数）から選択される一以上を少なくとも含有する基である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項5】 前記一般式（1）のAが $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - (n$

= 2 ~ 100) を少なくとも含有する基である請求項1記載のイオン伝導構造体

【請求項6】 前記一般式(1)のAが $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n = 5 \sim 30$) を少なくとも含有する基である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項7】 前記一般式(1)のAのポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量/Aのポリエーテル基の分子量 = 0.05 ~ 3.0である請求項1乃至6のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体。

【請求項8】 前記一般式(1)のAのポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量/Aのポリエーテル基の分子量 = 0.1 ~ 1.0である請求項1乃至6のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体。

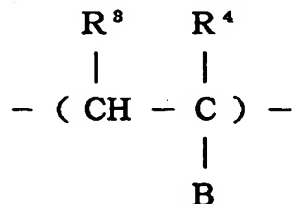
【請求項9】 前記一般式(1)のAの $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ のn数 = 0.05 ~ 10.0である請求項5又は6記載のイオン伝導構造体。

【請求項10】 前記一般式(1)のAの $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ のn数 = 0.5 ~ 5.0である請求項5又は6記載のイオン伝導構造体

【請求項11】 前記高分子マトリックスが、下記一般式(2)で表されるセグメントを少なくとも含有する請求項1乃至10のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体。

【化2】

一般式(2)



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Bは少な

くともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基である。)

【請求項12】 前記一般式(2)のBが $-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_m-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_1-(CH_2-CH(CH_3)-O)_m-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 及び $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_1-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ から成る群(1, m, nは正の整数、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)から選択される一以上の基を少なくとも含有する基である請求項11記載のイオン伝導構造体。

【請求項13】 前記一般式(2)のBが $-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ ($n=2\sim100$ 、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)である請求項11記載のイオン伝導構造体。

【請求項14】 前記一般式(1)の側鎖部の配向方向が高分子鎖の主鎖部の配向方向に対して垂直方向である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項15】 前記イオン伝導構造体が異方イオン伝導性を有する請求項1に記載のイオン伝導構造体。

【請求項16】 前記溶媒が、非プロトン性極性溶媒である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項17】 前記非プロトン性極性溶媒が、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物及びハロゲン化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項16記載のイオン伝導構造体。

【請求項18】 前記電解質がリチウム塩である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項19】 前記イオン伝導構造体が樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有する請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項 2 0】 前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量が 1 ～ 5 0 w t % である請求項 1 9 記載のイオン伝導構造体。

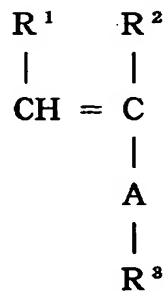
【請求項 2 1】 少なくとも高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、該イオン伝導構造体が請求項 1 乃至 2 0 のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体であることを特徴とするイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 2 2】 少なくとも高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、

1) 下記一般式 (3) で表されるモノマーと、溶媒及び電解質を混合する工程、
2) 上記工程 1) で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程
の少なくとも前記 1) から 2) の工程を順次行う事の特徴とする請求項 2 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【化 3】

一般式 (3)



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ H 又は炭素数 2 以下のアルキル基、A は少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

【請求項 2 3】 前記工程 1) において、重合開始剤を混合することを特徴とする請求項 2 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 2 4】 前記高分子マトリックスに架橋反応で架橋構造を形成させる工程を含むことを特徴とする請求項 2 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 2 5】 前記架橋構造が共有結合からなる請求項 2 4 記載のイオン

伝導構造体の製造方法。

【請求項 26】 前記工程 1) において、架橋構造を形成し得るモノマーを混合することを特徴とする請求項 24 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 27】 前記架橋反応が工程 2) の重合反応である請求項 26 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 28】 前記一般式 (3) の R^3 が、炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基または炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 29】 前記一般式 (3) の R^3 が、炭素数 8 から 18 の直鎖状のアルキル基である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 30】 前記一般式 (3) の A が $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ から成る群 (m, n は正の整数) から選択される一以上を少なくとも含有する基である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 31】 前記一般式 (3) の A が $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n = 2 \sim 100$) を少なくとも含有する基である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 32】 前記一般式 (3) の A が $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n = 5 \sim 30$) を少なくとも含有する基である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 33】 前記一般式 (3) の A のポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量 / A のポリエーテル基の分子量 = 0.05 ~ 3.0 である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 34】 前記一般式 (3) の A のポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量 / A のポリエーテル基の分子量 = 0.1 ~ 1.0 である請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 35】 前記一般式 (3) の A の $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数 / $-(CH_2-CH_2-$

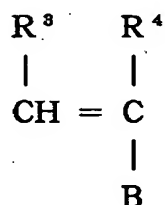
O) $_n$ - の n 数 = 0.05 ~ 10.0 である請求項 31 又は 32 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 36】 前記一般式 (3) の A の $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数 / $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ の n 数 = 0.5 ~ 5.0 である請求項 31 又は 32 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 37】 前記工程 1) において、下記一般式 (4) で表されるモノマーを混合させることを特徴とする請求項 22 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【化 4】

一般式 (4)



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ H 又は炭素数 2 以下のアルキル基、B は少なくともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基である。)

【請求項 38】 前記一般式 (4) の B が $-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_m-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_1-(CH_2-CH(CH_3)-O)_m-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$ 及び $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_1-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-Z$ から成る群 ($1, m, n$ は正の整数、Z は H 又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基) から選択される一以上の基を少なくとも含有する基である請求項 37 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 39】 前記一般式 (4) の B が $-(CH_2-CH_2-O)_n-Z$

($n = 2 \sim 100$ 、 Z はH又は炭素数1～4のアルキル基)である請求項37記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項40】 前記溶媒が、非プロトン性極性溶媒である請求項22記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項41】 前記非プロトン性極性溶媒が、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物及びハロゲン化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項40記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項42】 前記電解質がリチウム塩である請求項22記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項43】 前記重合反応が熱エネルギーを使用した反応である請求項22記載のイオン伝導構造体の製造方法。

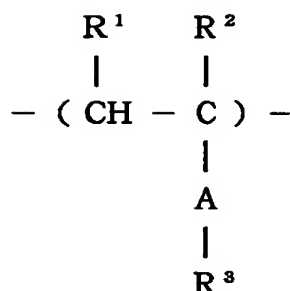
【請求項44】 前記イオン伝導構造体に樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含むことを特徴とする請求項22記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項45】 前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量が1～50wt%である請求項44記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項46】 対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池において、下記一般式(1)で表されるセグメントを少なくとも含有する高分子鎖から構成され、一般式(1)の高分子鎖の主鎖部と一般式(1)の側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有する高分子マトリックスと、溶媒及び電解質とから主として構成されるイオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置した二次電池。

【化5】

一般式(1)



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Aは少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数6以上のアルキル基を有する基である。)

【請求項47】 前記負極及び／又は正極がイオン伝導構造体を含有している請求項46記載の二次電池。

【請求項48】 前記イオン伝導構造体が請求項1乃至20のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体である請求項46記載の二次電池。

【請求項49】 前記負極が、充電反応でリチウムイオンを取り込み、放電反応でリチウムイオンを放出する物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、充電反応でリチウムイオンを放出し放電反応でリチウムイオンを取り込む物質から構成される請求項46記載の二次電池。

【請求項50】 対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池の製造方法において、請求項1に記載のイオン伝導構造体を用い、前記負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように、該イオン伝導構造体を配置することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項51】 前記イオン伝導構造体を前記負極及び／又は正極上に形成し、該負極と該正極とを対向配置する請求項50記載の二次電池の製造方法。

【請求項52】 イオン伝導構造体を含有させて負極を形成する工程及び／又はイオン伝導構造体を含有させて正極を形成する工程を含む請求項50記載の二次電池の製造方法。

【請求項53】 前記負極及び／又は正極に、前記イオン伝導構造体の高分

子マトリックスの原材料となるポリマー、モノマー、オリゴマーの群から選ばれる少なくとも1以上を含有した溶液を含浸させた後、電極の活物質層中にイオン伝導構造体の高分子マトリックスを形成する工程を有する請求項52記載の二次電池の製造方法。

【請求項54】 重合反応もしくは架橋反応で前記イオン伝導構造体を形成する請求項53記載の二次電池の製造方法。

【請求項55】 負極活物質及び／又は正極活物質にイオン伝導構造体を混合し集電体上に形成する請求項52記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法に関する。より、詳細には、本発明は高イオン伝導性で充放電効率の高いイオン伝導構造体、二次電池とイオン伝導構造体及び二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じると予測されている。このため、 CO_2 ガスを多量に排出する火力発電所は、新たに建設することが難しくなって来ている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。また、大気汚染物質を排出しないという特徴を有する電気自動車に必須な二次電池として、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0003】

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、リチウム－グラファイト

層間化合物を二次電池の負極に応用する例が「JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY」117, 222 (1970) に報告されて以来、例えば、カーボン（グラファイトも含む）を負極活物質に、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に用い、カーボンの層間に充電反応でリチウムを挿入して蓄えるロッキングチェアー型二次電池いわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されている。このリチウムイオン電池では、リチウムをゲストとして層間にインターカレートする宿主材料のカーボンを負極に用いることによって、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑えて、充放電サイクルにおいて長寿命を達成している。

【0004】

しかしながら、上記リチウムイオン二次電池のような、リチウムイオンによる電池反応（充放電反応）を用いた二次電池では、電解液の溶媒に有機溶媒を使用するために、過充電すると溶媒が分解して、炭酸ガスや炭化水素等を発生し、再結合反応によってもとの溶媒に戻ることはないので、電解液の劣化がおり二次電池の内部インピーダンスの増加がおこる恐れがある。更に、過充電すると電池の内部短絡がおり発熱とともに急激な溶媒の分解反応が進行し、二次電池の性能低下にいたる場合がある。

【0005】

上記リチウムイオンによる充放電反応を用いた二次電池における電解液の分解、劣化に関する問題点を解決するために、米国特許5,609,974では、ジアクリレート系、モノアクリレート系、及びカーボネート基を含むアクリレート系の3種類のモノマーを有機溶媒と支持電解質の共存下で共重合して得られるイオン伝導構造体が提案され、電解液の漏液を防ぐために特開平5-25353では、ジアクリレート系、モノアクリレート系、及び炭酸ビニレンの3種類のモノマーを共重合して得られる高分子骨格を使用したイオン伝導構造体が提案されている。これらイオン伝導構造体は液体の電解液に比べてイオン伝導性が1/4以下と低いため、これらを二次電池に使用した場合エネルギー密度が低下するという問題点を持つ。さらに我々が検討したところ、上記の提案では二次電池の製造時および使用時に必要な強度のあるものが得られなく、また、低温時にイオン伝

導性が常温時より大きく低下しエネルギー密度が急激に減少するという問題点をもっていることが解った。

【0006】

また、特公平7-95403では脂質を使用して二次元的に架橋されたイオン伝導構造体が、特開平7-224105では界面活性剤を使用して親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相が連続した二重連続構造を有するイオン伝導構造体が、それぞれ提案されている。しかし、これらの方法では洗浄工程で脂質や界面活性剤を完全に除去することが困難であり、残存する脂質や界面活性剤のためにサイクル寿命が悪くなるという問題点を持つ。さらに、高分子骨格に結合しない脂質や界面活性剤を含有しているため、得られたイオン伝導構造体の加工時等に必要な機械的強度は弱く、洗浄工程で脂質や界面活性剤を除去することで空壁が発生し更なる強度劣化を招いてしまう。

【0007】

また、機械的強度を改善する方法として特開平5-299119では高極性高分子相と低極性高分子相からなるイオン伝導構造体が提案されているが、支持相の低極性高分子相がイオン伝導相として機能しないためイオン伝導度は低いという問題点を持つ。特許第3045120号では液晶性化合物からなる置換基を有するアルキレンオキサイド誘導体を使用したイオン伝導構造体が、また特開平5-303905では、ポリエーテル基を含有するモノマーを硬化させたイオン伝導構造体が提案されているが、高分子骨格構造が不規則なためにイオン拡散性が低くイオン伝導度は依然として低い。

【0008】

特開平9-324114および特開平10-106345では、ガラス転移温度の低いポリマーを使用したイオン伝導構造体が提案されている。しかし、上記イオン伝導構造体は可塑剤を使用していないが、イオン伝導構造体の高分子マトリックスの高分子鎖は軟化しやすいため機械的強度が低くなるという問題点を持つ。更に本発明者らは、上記イオン伝導構造体に可塑剤を添加したゲル状のイオン伝導構造体を検討したところ、可塑剤のため軟化する温度が低くなるため電池温度が上昇すると正極と負極の短絡を引き起こしやすくなるという問題点を有す

ることを見出した。

【0009】

さらに、特開2000-212305、特開2000-119420、特開平11-302410では、特定のモノマー構造からなる配向型イオン交換膜が提案されているが、可塑剤を含有しない状態では効果が得られるものの、本発明の溶媒のような可塑剤を必須とするイオン伝導構造体では規則性を有する高分子骨格構造を形成するには不十分であり、高いイオン伝導性を有するイオン伝導構造体は依然として達成されていない。

【0010】

特開平11-345629においてサイクル寿命を改良するためにイオンチャネルが配向した二次電池を提案したが、さらに、低コストで簡便な方法で作製できる高イオン伝導性でかつ機械的強度に優れたイオン伝導構造体が望まれている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、低コストで簡便な方法で作製できる高イオン伝導性であり機械的強度に優れたイオン伝導構造体、および高容量でサイクル寿命の良好な性能を持つ二次電池を提供することである。

本発明の他の目的は、上記のイオン伝導構造体及び二次電池の製造方法を提供することにある。

【0012】

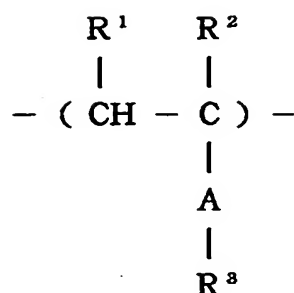
【課題を解決するための手段】

本発明のイオン伝導構造体は、高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から主として構成されるイオン伝導構造体において、該高分子マトリックスが、下記一般式(1)で表されるセグメントを少なくとも含有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と一般式(1)の側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有することを特徴とするものである。

【0013】

【化 6】

一般式 (1)



【0014】

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ H 又は炭素数 2 以下のアルキル基、A は少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

【0015】

本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、一般式 (1) で表されるセグメントを少なくとも含有する架橋構造を有する高分子鎖から構成され、かつ該高分子鎖の主鎖部と一般式 (1) の側鎖部 $\text{A}-\text{R}^3$ が配向性を有する高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から主としてなるイオン伝導構造体の製造方法であることを特徴とするものである。

【0016】

本発明の二次電池は、対向して設けられる正極及び負極の間に前記イオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置することを特徴とするものである。

【0017】

本発明の二次電池の製造方法は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池の製造方法であって、前記イオン伝導構造体を用い、前記負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように、該イオン伝導構造体を配置することを特徴とするものである。

【0018】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のイオン伝導構造体は、高分子マトリックス、溶媒及び電解質から主として構成されるイオン伝導構造体であって、高分子マトリックスが一般式(1)で表されるセグメントを少なくとも含有する架橋構造を有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と一般式(1)の側鎖部が配向性を少なくとも有することである。

【0019】

前記高分子鎖の一般式(1)の側鎖部の配向方向が高分子鎖の主鎖部の配向方向に対して垂直方向であるのが好ましい。

【0020】

前記一般式(1)の R_3 が、炭素数6から22の直鎖状のアルキル基または炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基であるのが望ましく、炭素数8から18の直鎖状のアルキル基であるのがより望ましい。

【0021】

前記一般式(1)のAが、好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ から成る群(m, nは正の整数)から選択される一以上を少なくとも含有する基、より好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n=2\sim100$)を少なくとも含有する基、更に好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n=5\sim30$)を少なくとも含有する基であるのが望ましい。

【0022】

前記一般式(1)のAのポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量/Aのポリエーテル基の分子量 $=0.05\sim3.0$ であるのが好ましく、 $0.1\sim1.0$ であるとより好ましい。また、前記一般式(1)のAの $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ のn数 $=0.05\sim10.0$ であると望ましく、 $0.5\sim5.0$ であるのが更に望ましい。

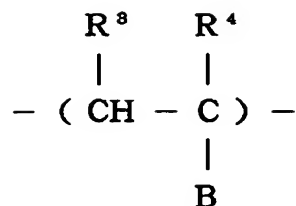
【0023】

また、前記高分子マトリックスが、下記一般式(2)で表されるセグメントを少なくとも含有するのが望ましい。

【0024】

【化7】

一般式(2)



【0025】

(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Bは少なくともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基である。)

【0026】

前記一般式(2)のBが $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 及び $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ から成る群(1, m, nは正の整数、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)から選択される一以上の基を少なくとも含有する基であるのが好ましく、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ ($n=2 \sim 100$ 、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)であるのがより好ましい。

【0027】

前記溶媒が非プロトン性極性溶媒であるのが好ましく、非プロトン性極性溶媒がエーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒であるのがより好ましい。

【0028】

前記電解質がリチウム塩であるのが好ましい。

前記イオン伝導構造体が樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有するのが望ましい。この際、支持体の含有量は 1 ~ 5 0 w t % であるのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

次に、本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、少なくとも高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒と電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、該イオン伝導構造体が前記のイオン伝導構造体であること特徴とするものである。

【 0 0 3 0 】

少なくとも高分子マトリックス、溶媒及び電解質から主として構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、

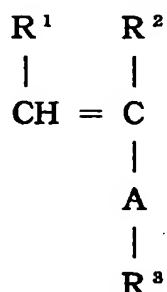
- 1) 下記一般式 (3) で表されるモノマーと、溶媒及び電解質を、混合する工程、
- 2) 上記工程 1) で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程

の少なくとも前記 1) から 2) の工程を順次行うことが好ましい。

【 0 0 3 1 】

【化 8】

一般式 (3)



【 0 0 3 2 】

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ H 又は炭素数 2 以下のアルキル基、A は少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 少なくとも炭素数 6 以上のアルキル基

を有する基である。)

【0033】

前記工程1)において、重合開始剤を混合する工程を有するのが好ましい。

【0034】

前記高分子マトリックスに架橋反応で架橋構造を形成させる工程を含むことが好ましく、架橋構造が共有結合からなるのがより好ましい。また、前記工程1)において、架橋構造を形成し得るモノマーを混合することが望ましく、架橋反応が工程2)の重合反応であるのがより望ましい。

【0035】

前記一般式(3)のAが、好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ から成る群(m, nは正の整数)から選択される一以上を少なくとも含有する基、より好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n=2\sim 100$)を少なくとも含有する基、更に好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ($n=5\sim 30$)を少なくとも含有する基であるのが望ましい。

【0036】

前記一般式(3)の R^3 が、炭素数6から22の直鎖状のアルキル基または炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基であるのが望ましく、炭素数8から18の直鎖状のアルキル基であるのがより望ましい。

【0037】

前記一般式(3)のAのポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量/Aのポリエーテル基の分子量 $=0.05\sim 3.0$ であるのが好ましく、 $0.1\sim 1.0$ であるとより好ましい。また、前記一般式(3)のAの $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ のn数 $=0.05\sim 10.0$ であると望ましく、 $0.5\sim 5.0$ であるのが更に望ましい。

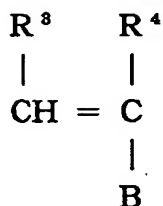
【0038】

前記工程1)において、下記一般式(4)で表されるモノマーを混合させるのが好ましい。

【0039】

【化9】

一般式(4)



【0040】

(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Bは少なくともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基である。)

【0041】

前記一般式(4)のBが $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_1-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{Z}$ 及び $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_1-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{Z}$ から成る群(1, m, nは正の整数、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)から選択される一以上の基を少なくとも含有する基であるのが好ましく、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{Z}$ ($n=2\sim100$ 、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)であるのがより好ましい。

【0042】

前記溶媒が非プロトン性極性溶媒であるのが好ましく、非プロトン性極性溶媒がエーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒であるのがより好ましい。

【0043】

前記電解質がリチウム塩であるのが好ましい。

前記重合反応が熱エネルギーを使用した反応であるのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記イオン伝導構造体に樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有させる工程を含むことが好ましい。この際、前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量は 1 ～ 5 0 w t % であるのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

次に、本発明の二次電池は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池であって、前記イオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置したことを特徴とするものである。

【 0 0 4 6 】

前記負極及び／又は正極がイオン伝導構造体を含有しているのが好ましく、該イオン伝導構造体が前記のイオン伝導構造体であるのがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記負極が、充電反応でリチウムイオンを取り込み、放電反応でリチウムイオンを放出する物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、充電反応でリチウムイオンを放出し放電反応でリチウムイオンを取り込む物質から構成されるのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

次に、本発明の二次電池の製造方法は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池の製造方法であって、前記方法で作製したイオン伝導構造体を用い、該負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように、イオン伝導構造体を配置することを特徴とするものである。

【 0 0 4 9 】

前記イオン伝導構造体を前記負極及び／又は正極上に形成し該負極と該正極とを対向配置するのが好ましい。

【 0 0 5 0 】

イオン伝導構造体を含有させて負極を形成する工程、及び／又は、イオン伝導構造体を含有させて正極を形成する工程を含むのが望ましい。この際、負極及び／又は正極に、前記イオン伝導構造体の高分子マトリックスの原材料となるポリマー、モノマー、オリゴマーの群から選ばれる少なくとも1以上を含有した溶液を含浸させた後、電極活物質層中でイオン伝導構造体の高分子マトリックスを形成するのが好ましく、重合反応もしくは架橋反応で前記イオン伝導構造体を形成するのがより好ましい。また、負極活物質及び／又は正極活物質にイオン伝導構造体を混合し集電体上に形成するのが好ましい。

【 0 0 5 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 5 2 】

(イオン伝導構造体)

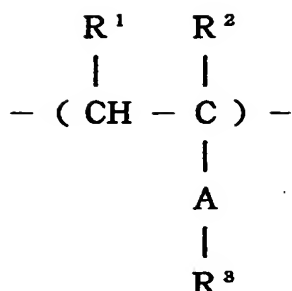
まず、本発明のイオン伝導構造体の実施態様について図1を参照して説明する。

本発明のイオン伝導構造体は、高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から主として構成されるイオン伝導構造体、すなわち高分子マトリックスが溶媒によりゲル状に可塑化されているイオン伝導構造体である。この際、該高分子マトリックスが下記一般式(1)で表されるセグメントを少なくとも含有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と一般式(1)の側鎖部が配向性を有することで高イオン伝導性が可能になり、かつ該高分子鎖が架橋構造を有することで機械強度に優れたイオン伝導構造体を低コストで簡便な方法で提供できること、またこのイオン伝導構造体を二次電池に使用することで高容量で充放電効率が高く長寿命のリチウム二次電池を低コストで簡便な方法で提供できることを見出した。

【 0 0 5 3 】

【化 1 0】

一般式 (1)



【0 0 5 4】

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ H 又は炭素数 2 以下のアルキル基、A は少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

【0 0 5 5】

これは、次のような理由によると考えられる。図 1 は本発明のイオン伝導構造体の高分子構造を模式的に示す図である。図 1 (a) のように高分子マトリックスを構成する高分子鎖の側鎖部 1 0 2 と主鎖 (部) 1 0 1 がそれぞれ配向することで、規則正しい高分子鎖の骨格構造が形成できる。また、本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子鎖は架橋結合 1 0 3 を形成しているため、立体的に規則性を持つ強固な骨格構造を形成することができ、機械的強度に優れたイオン伝導構造体が得られると考えられる。この際、図 1 のようにアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖部が一定方向に配向することによって、極性を有するポリエーテル基が並んだイオンの伝導経路 1 0 4 が一定方向に形成され、配向性を持たず無秩序にポリエーテル基が存在する図 1 (b) のようなものに比べてイオンの伝導経路方向にイオンが移動しやすくなり、イオン伝導性が向上すると考えられる。すなわち、図 1 (a) のようにイオンの伝導経路が一定方向に形成されていると、イオンはその経路に沿って容易に移動することが可能であるが、図 1 (b) のようにイオンの伝導経路が形成されていない場合は一定方向に移動することができず複雑に迂回したりするためイオンの移動経路は必然的に長くなる。イオン伝導度はイオン濃度とイオンの電極間方向での移動速度に比例して大きくなる

ので、イオン伝導構造体の一定空間内のイオン数及びイオンの移動度が同一であれば、移動経路の短い方が電極間方向の移動速度が大きくなるため、イオン伝導度は高くなる。このため、図 1 (a) のイオン伝導経路に沿った方向にはイオン伝導経路と異なる方向に比べてイオン伝導性が向上するようになり、イオン伝導的に異方性を示すようになる。

【 0 0 5 6 】

また、高分子マトリックスが架橋により図 1 (a) のような網目構造を有することで上記イオン伝導経路が加熱等により壊れることなく安定に存在することができ、イオン伝導構造体の熱的安定性も向上し、また乾燥時においても高分子マトリックスの収縮等の構造変化が起こりにくくなり安定性が向上する。さらに、このように安定な網目構造が電解質の溶媒を安定にかつ大量に保持するため、溶媒の含有量を増加すること、すなわち高分子マトリックスの含有量を低減することが可能となり、イオン伝導構造体の一定空間内の溶媒量やイオン数を増加することができるようになり、結果としてイオン伝導性の向上が可能となる。

【 0 0 5 7 】

高分子マトリックスを構成する側鎖部と主鎖部が配向することについては、疎水基と親水基を持つ両親媒性分子が分子同士の疎水基同士及び親水基同士を対向させた構造の二分子膜を形成するように、この高分子マトリックスのアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖部 1 0 2 が両親媒性分子と同様の機能を発揮し、図 1 (a) のように疎水基であるアルキル基同士及び親水基であるポリエーテル基同士が互いに向かい合った層状（ラメラ構造）に並んだ二分子膜構造を構成することで、高分子鎖の側鎖部の配向を生じさせていると考えられる。また、側鎖が配向性を持つことで主鎖も秩序性を有することすなわち配向することになり、主鎖部と側鎖部がそれぞれ配向性を持つと考えられる。この際、アルキル基の炭素数が多く長いアルキル基のほうがラメラ構造を形成しやすくなり、規則的に配列した構造を形成し易くなる。

【 0 0 5 8 】

高分子鎖の側鎖部と主鎖部の配向方向としては、それぞれの配向方向が異なり、骨格構造が多次元的に安定に構成されることでイオンの伝導経路が形成され

やすくなるため好ましく、更に、図 1 (a) 図のように側鎖部の配向方向が主鎖部の配向方向に対して垂直であるとより好ましい。このような場合は、高分子鎖が最も安定した構造の骨格を構成することが可能になり、またイオンの伝導経路も安定に形成されるため、イオン伝導性の良好な方向を持つすなわちイオン伝導的に異方性を有する機械的強度に優れたイオン伝導構造体を得られるようになる。

【 0 0 5 9 】

また、イオン伝導構造体をフィルム状で二次電池に使用する場合は、アルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖部をフィルムの最も広い面に対して垂直方向に配向するとイオンの伝導経路が垂直方向に形成されやすくなるため好ましく、高分子鎖の主鎖部をフィルムの最も広い面に対して平行に配向させるとフィルム面方向の機械強度がより向上し、電池製造時に破断等が起りにくいためより好ましい。

【 0 0 6 0 】

このように配向させる方法としては、磁場や電場を印加した状態でのモノマーの重合架橋反応やポリマーの架橋反応等により高分子マトリックスを形成する方法、ラビング処理やフッ素樹脂コート等の疎水処理を施した基板上でモノマーの重合架橋反応やポリマーの架橋反応を行い高分子マトリックスを形成する方法、高分子マトリックスを延伸処理する方法等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

また、イオン伝導構造体を二次電池に使用する場合は、上記方法以外に、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂やポリエチレン・ポリプロピレン樹脂の疎水性の結着剤を含有させて作製した電極構造体上でモノマーの重合架橋反応やポリマーの架橋反応を行い高分子マトリックスを形成する方法等も挙げられる。これは、疎水性の結着剤のために電極表面が疎水性となり、フッ素樹脂コート等の疎水処理を施した基板同様に配向しやすくなるからである。

【 0 0 6 2 】

上記の配向性の有無及び配向方向を観察する方法としては、例えば、偏光顕微

鏡、X線回折測定装置、X線小角散乱測定装置および電子顕微鏡で直接観察する方法、赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及び熱分析測定装置でイオン伝導構造体内の特定の結晶構造部を測定し、上記方法と組み合わせて観察する方法や延伸工程と組み合わせて延伸前後の変化から観察する方法、が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

偏光顕微鏡で観察する方法としては、クロスニコル偏光下で試料の明暗の変化から光学的異方性を観察して配向の有無や配向方向、更に配向状態のばらつきを測定する等の常法が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

X線回折測定装置やX線小角散乱測定装置で配向性を観察する方法としては、試料にX線を照射して得られる回折または散乱パターンから測定する方法、すなわち、ポイントビーム状のX線を試料に照射したとき、スポット状のラウエパターンを形成していれば配向性を有し、配向性が減少するとリングパターンに近づく、完全なリングパターンであれば配向性が全く無くなることから測定する方法が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

この際、スポット状のラウエパターンから配向方向についても測定することが可能である。また別の方法として、試料の異なった方向からラインビーム状のX線を照射して微結晶の回折または散乱ピークを測定することで試料の無配向・面配向・一軸配向・二重配向等の配向の有無・方位を測定することも可能である。

【 0 0 6 6 】

すなわち、測定試料に微結晶相を有することが既知であれば、測定試料のX、Y、Z軸をはじめとするあらゆる方向からX線を照射して回折または散乱ピークを測定した場合、特定方向から照射した時のみ特定位置に現れるピークが存在すればそのピーク位置に応じた面間隔を有する微結晶相がその照射方向に沿った方向のみに存在することになり、微結晶相が特定方向に配向していることを示唆する。例えば、測定試料に微結晶相を有することが下記記載の測定方法等で既知であれば、まず測定試料を粉末状態にして微結晶相の有する面間隔に相当するピー

ク位置を測定した後、測定試料そのままの状態でX、Y、Z軸をはじめとするあらゆる方向からX線を照射し、微結晶相の有する面間隔に相当するピークが出現する照射方向を測定する。仮に透過法（小角）で測定した時このピークが出現する方向が試料のX軸方向のみであれば、X軸に沿った方向へ一軸配向していて、XY面に沿った方向のみでピークが出現する場合はXY面に平行な方向へ面配向していて、X軸とY軸方向のみでピークが出現する場合はそれぞれX軸とY軸に沿った方向へ二重配向していて、全方向でピークが出現したうえピーク強度比が同一である場合は全くの無秩序すなわち無配向である。

【 0 0 6 7 】

また、全ての方向でピークが出現するものの異なる強度比で現れる場合は、配向性を有しているが全体での秩序性すなわち配向性が低いと考えられる。この照射方向を変えて強度比を測定する際は、測定試料を球形にして測定する方法や照射方向に合わせて一定形状で切り出して測定する方法等、形状を照射方向に対して一定にすることで正確に判断することができる。更に、温度変化によって試料の特定の結晶構造が変化するような場合、例えば加熱により結晶が非晶質へ変化することで特定の面間隔が消滅するような時に、その温度変化に伴うピークの変化を測定することで、内部構造のその特定部分のみの配向の観察が可能である。

【 0 0 6 8 】

イオン伝導構造体内の高分子マトリックスの特定の結晶部を測定する方法として、赤外吸収スペクトル装置では結晶部特有の吸収帯の有無や強度比から測定する方法、核磁気共鳴スペクトル装置では加熱冷却に伴うピーク形状の変化から、すなわちピーク幅の広い結晶部とピーク幅の狭い非結晶部の変化から（原子結合の回転が制限されている結晶部の原子スピンのケミカルシフトは、自由回転できる非結晶部の原子に比べて隣接原子との相互配置によるシフト量が平均化されないため、ピークが多段に分裂する現象）測定する方法、熱分析測定装置では示差熱分析で結晶化と融解の熱エネルギー量から測定する方法及び粘弾性測定で高分子鎖の側鎖部や主鎖部の緩和・分散温度やそのエネルギー量から測定する方法、が挙げられる。また、これらの測定と試料を延伸する工程を組み合わせ、延伸する前後や延伸方向でのピーク形状・強度変化または熱エネルギー量の変化によ

って配向性を観察する方法も可能である。

【0069】

本発明での配向性とは、上記記載の方法等で測定することによって観察される配向性を示し、完全な無配向でなければ配向性が弱くても本発明の配向性を有していると考え、配向性が強いものが好ましい。配向性の強弱すなわち配向度は、上記記載の偏光顕微鏡やX線小角散乱測定装置等で特定方向の配向の割合を測定することで判断することができる。

【0070】

本発明での配向度を測定する方法としては、偏光顕微鏡ではクロスニコル偏光下の明暗視野の変化において明視野と暗視野の面積割合を測定することで算出し、X線小角散乱測定装置では試料のあらゆる方向からX線を照射して得られる特定面間隔に相当するピークの強度比から測定する。本発明において好ましい配向度は、偏光顕微鏡のクロスニコル偏光下で測定した場合、最も明視野が多くなる状態で明視野の面積割合／暗視野の面積割合が1.2以上、より好ましくは1.5以上が望ましく、X線小角散乱測定装置で測定した場合、特定面間隔に相当するピークの強度比で最もピーク強度が強い照射方向でのピーク強度／最もピーク強度が低くなる照射方向でのピーク強度が1.2以上、より好ましくは2.0以上が望ましい。

【0071】

イオン伝導構造体のイオン伝導性を測定する方法としては、イオン伝導構造体の一定間の抵抗値から測定する方法が挙げられる。例えば、図7のようにイオン伝導構造体を2枚の電極板で挟み、図7のように結線し、両電極702間のイオン伝導構造体701の抵抗値をインピーダンス測定装置703にて抵抗値 r を測定し、イオン伝導構造体の厚み d と面積 A を測定して、式（イオン伝導度 σ ）＝ $d / (A \times r)$ からイオン伝導度を算出する方法、電極間隔 w で電極長さ L のギャップ電極をイオン伝導構造体に密着させてインピーダンス測定装置にて電極間の抵抗値 r を測定し、イオン伝導構造体の厚み d を測定して、式（イオン伝導度 σ ）＝ $w / (L \times d \times r)$ からイオン伝導度を算出する方法等が挙げられる。

【0072】

次に、本発明のイオン伝導構造体の骨格を構成する高分子マトリックスとしては、炭素数 6 以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するセグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖からなることである。

【 0 0 7 3 】

イオン伝導構造体の骨格を構成する高分子マトリックスの組成や化学構造を解析する方法としては、赤外吸収スペクトル装置や可視紫外吸収スペクトル装置で結合や原子団の組成を解析する方法、核磁気共鳴スペクトル装置、電子スピン共鳴スペクトル装置や旋光分散装置で結合や原子団の組成及び構造を解析する方法、マススペクトル装置で原子団の組成を解析する方法、液体クロマトグラフィー・ガスクロマトグラフィー等の各種クロマトグラフィーで原子団の組成や重合度等の構造を測定する方法、官能基の直接滴定法等で同定・定量する方法、で行うことができる。この際、測定試料は測定方法に応じてそのままで行ったり化学的に分解等の処理を行った上で測定する。

【 0 0 7 4 】

高分子骨格を形成するアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するセグメントとしては、主鎖に結合した側鎖部にアルキル基とポリエーテル基を含有する基を有する構造の繰り返し単位を示し、アルキル基とポリエーテル基を含有する基からなる側鎖を少なくとも 1 以上有していればアルキル基とポリエーテル基を含有する基を含有しない側鎖があっても良い。また、セグメントとしての繰り返しは必ず同一の形での繰り返しである必要はなく、繰り返し単位の向きが反転した状態や繰り返し単位の間には別の構造のセグメントを有する等、繰り返し単位が連続していない状態も含む。

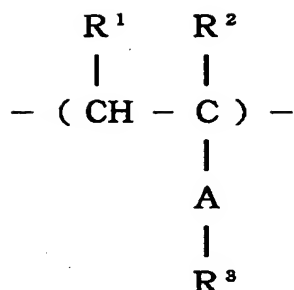
【 0 0 7 5 】

本発明の炭素数 6 以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するセグメントとしては、下記一般式 (1) で表される構造を有するものであれば、側鎖部に他の官能基を含有していても良い。本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックス中の下記一般式 (1) で表される構造を有するセグメントの含有比率としては、全セグメント数に対してセグメント数で 1 % 以上、好ましくは 2 % 以上、より好ましくは 1 0 % 以上含有されているのが望ましい。

【0076】

【化11】

一般式(1)



【0077】

上記式中の R^1 および R^2 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基であり、好ましくはH又はメチル基であると高分子マトリックスの配向性が向上するため望ましい。また R^3 は、少なくとも炭素数6以上のアルキル基を有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状のアルキル基でも良い。中でも、イオン伝導経路の形成の面で炭素数6から22の直鎖状のアルキル基や炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基を含有すものが望ましく、炭素数8から18の直鎖状のアルキル基がより望ましい。図8のアルキル基の炭素数と高分子マトリックスの側鎖の配向度の関係を示した図からも明確なように、アルキル基の炭素数が6より少ない場合はほとんど配向性を持たなくなり高イオン伝導化が達成できなくなってしまう。一方、アルキル基の炭素数が22より多くなると高分子マトリックスと溶媒との親和性が低下する場合も発生する。

【0078】

またAは、少なくともポリエーテル基、すなわちC-O-Cで表されるエーテル構造を2以上有する基、を含有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状の構造でも良い。中でも、イオン伝導経路の形成の面で $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-$ から成る群(m, nは正の整数)から選択される一以上を少なくとも含有する基、好ましく

は $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ ($n=2\sim100$) を少なくとも含有する基、より好ましくは $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ ($n=5\sim30$) を少なくとも含有する基であると望ましい。図9は前記一般式(1)のAのポリエーテル基のエーテル数と高分子マトリックスの側鎖の配向度の関係を示した図であり、図9からも明確なように、エーテル基の数が少ない場合は配向性が低下し高イオン伝導化が達成しにくくなってしまう。また、エーテル基の数が多くなると高分子マトリックス中にしめるポリエーテル基の割合が増加することとなり機械的強度の低下を引き起こす場合もある。

【0079】

さらに、前記一般式(1)のAのポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量/Aのポリエーテル基の分子量で0.05~3.0の範囲、好ましくは0.1~1.0の範囲内にあると高分子マトリックスの側鎖の配向性が向上するためイオン伝導経路が安定に配向するので望ましく、Aが $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ を少なくとも含有する場合は、Aの $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ のn数で0.05~10.0の範囲内、好ましくは0.5~5.0の範囲内にあると高分子マトリックスの側鎖の配向性がさらに向上しより望ましい。図10は前記一般式(1)のAが $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ を少なくとも含有する場合の R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ のn数と側鎖の配向度の関係を示した図である。このことは図10の、 R^3 のアルキル基の炭素数/ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ のn数と側鎖の配向度の関係を示した図からも明確に判断できる。

【0080】

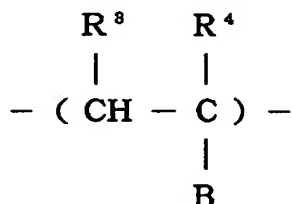
高分子マトリックスが前記一般式(1)以外に下記一般式(2)で表されるセグメントを少なくとも含有すると、高分子マトリックスと溶媒との親和性が向上しイオン伝導構造体からの溶媒の流出が抑制できるため好ましい。また、一般式(2)で表されるセグメントを含有させることで、イオン伝導構造体中の溶媒の割合を増加させることができるため電解質の溶媒を安定にかつ大量に保持することが可能になり、イオン伝導構造体の一定空間内の溶媒量やイオン数を増加させ

イオン伝導性の更なる向上が可能となる。

【0081】

【化12】

一般式(2)



【0082】

式中、 R^3 および R^4 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、好ましくはH又はメチル基であると高分子マトリックスの配向性が向上するため望ましい。Bは少なくともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状のアルキル基でも良い。また、イオン伝導構造体をリチウム電池等を使用する際は、ポリエーテル基がリチウム等との反応が起こりにくいため望ましく、中でも、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 及び $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ から成る群(1, m, nは正の整数、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)から選択される一以上の基を少なくとも含有する基であるのが望ましく、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ (n=2~100、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)であるのがより望ましい。

【0083】

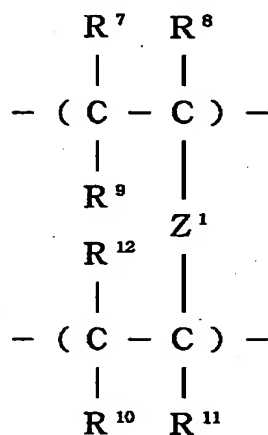
高分子骨格を形成する高分子鎖の架橋構造としては、水素結合やイオン対を形成して結合するイオン結合のような物理的な結合と共有結合からなる化学的な結

合が挙げられるが、水素結合等の物理的結合は温度変化やpHの変化等によって結合が切断して結合状態が変化することもあるため、このような変化の少ない化学的に結合した共有結合を形成しているものが好ましい。このような中でも、高分子鎖の架橋構造が下記一般式(5)で表されるセグメントで架橋した構造であると上述の一般式(1)で表されるセグメントが安定な構造を形成しやすいので望ましい。

【0084】

【化13】

一般式(5)



【0085】

式中の、 R^7 から R^{12} はそれぞれH又はアルキル基であり、H又は CH_3 が好ましい。 Z^1 は架橋結合を形成する基であり、特に限定は無く、一般式(3)のように両端が結合し得るものであれば特に限定はないが、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ (R はアルキル基) 及びエーテル基から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基を有するものが好ましく、エーテル基を2以上有する基、すなわちポリエーテル基を有するものがより好ましい。

【0086】

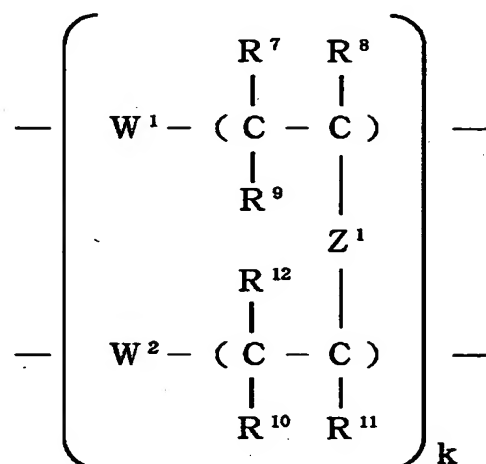
本発明のイオン伝導構造体の高分子マトリックスは、上記記載のようなセグメ

ントから構成されていれば良いが、構造が下記一般式(6)で表される構造を有するものがイオン伝導経路が安定に形成されかつ機械的強度も良好なため好ましい。

【0087】

【化14】

一般式(6)



【0088】

ここで、 W^1 及び W^2 は、上記記載の一般式(1)をAとし一般式(2)をBとした場合、 W^1 が A_m で W^2 が B_n で表される構造、または W^1 及び W^2 それぞれが $A_m B_n$, $A_1 B_m A_n$, $B_1 A_m B_n$, $(AB)_n$, $(ABA)_n$, $(BAB)_n$ で表される群から選択される1つの構造からなる。なお、ここでの A_m 、 B_n 、 $(AB)_n$ 等はA、B、 (AB) の繰返しを、すなわち A_m はAがm個、 B_n はBがn個、 $(AB)_n$ は (AB) がn個繰返されている構造を示す。また本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックス中において、一般式(1)と一般式(2)のセグメントの含有比率は、一般式(1)のセグメント数/一般式(2)のセグメント数が0.01~1、好ましくは0.02~0.5であると、高分子マトリックスと可塑剤としての溶媒との親和性が良好になるため望ましく、一般式(5)のセグメントの含有比率は、(一般式(1)のセグメント数+一般式(2)のセグメント数)/一般式(5)のセグメント数が0

． 1～30、好ましくは1～10となるとイオン伝導経路が安定に形成され機械的強度も良好になるため望ましい。

【0089】

式中、 R^7 から R^{12} 及び Z^1 は上記記載の一般式(5)の場合と同様であり、 k 、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立した1以上の整数である。なおこの一般式(6)は、通常の共重合体を示す一般式と同様に、高分子全体が必ず一定の繰り返し単位を形成していることを示しているのではなく高分子全体を平均した状態での繰り返し単位を示している。

以上が本発明のイオン伝導構造体の構造に関する詳細な説明である。

【0090】

次に、本発明のイオン伝導構造体は、ガラス転移温度が好ましくは -20°C から -120°C 、より好ましくはガラス転移温度が -30°C から -100°C 、更に好ましくはガラス転移温度が -50°C から -100°C であることが望ましい。ガラス転移温度は、高分子(ポリマー)特有の構造変化の現象を示す転移温度すなわちポリマー主鎖の熱運動の緩和温度である。ポリマーは、一般的にポリマーの温度が上昇するとともに、ポリマーの主鎖の熱運動が起こらないガラス状の堅い構造から、ポリマーの主鎖の熱運動が緩和されある程度の自由度を持つゴム状の柔らかい構造へ変化し、さらにポリマーの主鎖が完全に自由度を持つ液体へ変化する。すなわちこのガラス状からゴム状に構造変化する温度がガラス転移温度であり、ガラス状からゴム状に構造変化することで高分子鎖の熱運動がある程度活発に起こることから、イオン伝導構造体中のイオンの拡散が容易に起こるようになりイオン伝導性が向上する。イオン伝導構造体のガラス転移温度が -20°C より高い温度にあると、低温時においてイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスの熱運動の低下が起こりやすくなりイオンの拡散も低下しやすくなることから、低温時にイオン伝導性が低下する場合がある。また、イオン伝導構造体のガラス転移温度が -120°C より低い温度にあると、高温時に高分子の軟化の程度が大きくなりやすく機械的強度が低下する場合もある。

【0091】

イオン伝導構造体のガラス転移温度を制御するには、イオン伝導構造体を構成

している高分子マトリックス自体のガラス転移温度を制御すること、イオン伝導構造体中の溶媒の含有量を増減させることで可能である。高分子マトリックス自体のガラス転移温度を制御するには、ガラス転移温度の低いポリマーを使用して高分子マトリックスを形成すること、本発明のような架橋構造を有する高分子マトリックスにおいては架橋密度を増減することで調節可能である。

【0092】

このガラス転移温度は、熱機械分析装置 (Thermomechanical Analyzer) を用いた圧縮荷重法による測定や示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter) による測定などの熱分析で求めることができる。

【0093】

イオン伝導構造体の機械的強度を測定する方法としては、加圧や引張りといった加重をかけた際の変形率から算出するヤング率で表す方法が挙げられる。機械的強度は、ヤング率で 1×10^5 パスカル (Pa) 以上であるのが好ましく、 2×10^5 パスカル (Pa) 以上であるとより好ましい。この機械的強度が引張り強度であると、イオン伝導構造体を薄いフィルム状で二次電池に使用するような場合は、電池製造時の加工性においてより望ましい。

【0094】

イオン伝導構造体の電解質としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の陽イオンと、ルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 BPh_4^- (Ph: フェニル基)) とから成る塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物およびこれらの混合物が挙げられる。中でも、リチウム塩から選ばれる少なくとも一種以上であるのが好ましい。

【0095】

また、本発明の溶媒は、可塑剤として機能する溶媒、すなわちスポンジに溶媒が含有されている様な状態ではなく本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスをゲル状に可塑化し、高分子マトリックスと親和性を有する溶媒で

あれば使用できる。また溶媒が上記の電解質を溶解し得る溶媒であるとイオンの拡散が向上するため望ましい。高分子マトリックスと溶媒の比率が、溶媒の重量／高分子マトリックスの重量で1～20であると機械的強度の低下が少ないので望ましい。さらに、高分子マトリックスが溶媒を飽和状態まで含有した状態での比率であるとより望ましい。

【0096】

更に、上記溶媒に対する上記電解質の割合としては、溶媒中の電解質濃度が0.5～3モル／ dm^3 、より好ましくは1～2.5モル／ dm^3 であると、大きな電流を流す場合において電解質イオンの濃度分極が起こりにくくなりイオン伝導性の低下が抑制できるので望ましい。

【0097】

上記のような高分子マトリックスと溶媒の比率を持つイオン伝導構造体を形成するには、高分子マトリックスと溶媒の組み合わせを考慮する必要がある。好ましくは溶解度パラメータが15.0～30.0 (J/cm^3)^{1/2}である溶媒を、より好ましくは溶解度パラメータが17.0～30.0 (J/cm^3)^{1/2}である溶媒を選択すると支持電解質の溶解性が良好になるため望ましい。このような溶媒を選択する場合の高分子マトリックスとしては、高分子鎖全体の溶解度パラメータが14.0～28.0 (J/cm^3)^{1/2}であると高分子マトリックス中に安定に溶媒が含有され機械的強度の低下も少ないのでより好ましい。溶媒と高分子マトリックスの溶解度パラメータの差が大きいと溶媒と高分子マトリックスの親和性が低下するが、溶解度パラメータの差が小さくなると高分子マトリックスが安定に溶媒を含有することができるようになり、加圧時の溶媒の液漏れが低減する等、安定性も向上するためより望ましい。

【0098】

上記記載の溶解度パラメータ (δ (J/cm^3)^{1/2}) は、溶媒の凝集エネルギー密度の平方根として表され、 $\delta = (\Delta h_{\text{vap}}/V^0)^{1/2}$ (式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積) の式から算出される溶媒の溶解性を示す溶媒固有の値であり、例えば水は $\delta = 4.2$ 、エタノールは $\delta = 2.4$ 、ヘキサンは $\delta = 1.46$ である。また、高分子の溶解度パラメータ (δ

）は、高分子の無限溶解度または最高膨潤度を与える溶媒の溶解度パラメータ＝高分子の溶解度パラメータとする実験的に算出した値や高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値であり、本発明の高分子の溶解度パラメータは高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値を使用している。溶解度パラメータ（ δ ）を高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出する方法は、 $\delta = \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（（ J / cm^3 ） $^{1/2} / \text{mol}$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。）の式から算出する方法である。なお、 F の分子凝集エネルギー定数の総和を求める際は、講談社サイエンティフィック編集の溶剤ハンドブックやWILEY INTERSCIENCE出版の「POLYMER HANDBOOK Third Edition」記載のHoyの値を使用して算出した。

【0099】

このような溶媒として具体的には、非プロトン性極性溶媒が挙げられ、より好ましくは、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒およびこれらの混合溶液が挙げられる。具体例としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1，2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が挙げられる。また、これらの溶媒の中でも、沸点が70℃以上であればイオン伝導構造体の製造時の溶媒蒸発の抑制や高温保存時の劣化が抑制できることから望ましく、凝固点が-20℃以下であれば低温時においてもイオン伝導構造体中の溶媒が凝固しにくくイオン伝導性の低下が起こりにくいため望ましい。なお、単

独の溶媒で上記沸点や凝固点を満たしていなくても、混合溶媒で上記沸点や凝固点が達成できる場合では望ましく使用できる。

【 0 1 0 0 】

イオン伝導構造体の形状としては、使用形態に合わせて自由に選択すれば良く、イオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスの形状も限定されるものではない。例えば、フィルム状で二次電池に使用する際のイオン伝導構造体は、フィルム状の高分子マトリックスから構成されているもの、粒状の高分子マトリックスを結着剤等でフィルム状に加工したもの、粒状の高分子マトリックスを熱プレス等でフィルム状に成形した高分子マトリックスから構成されているもの等が挙げられる。この際、イオン伝導構造体は、機械的強度を向上させるために、他の樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有していても良い。更に、この樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末が球状であれば、イオン伝導構造体中に支持体を均一に含有させることができるようになるため好ましい。これらの支持体の含有量は、イオン伝導性の面から好ましくは 1 ~ 5 0 w t %、より好ましくは 1 ~ 4 0 w t % であるのが好ましい。

【 0 1 0 1 】

以上が本発明のイオン伝導構造体であり、次いで本発明のイオン伝導構造体の製造方法について詳細に説明する。

【 0 1 0 2 】

本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、少なくとも高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、このイオン伝導構造体が上述したイオン伝導構造体であることである。

【 0 1 0 3 】

本発明者らは上述したイオン伝導構造体が、

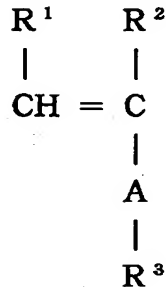
- 1) 炭素数 6 以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有する下記一般式 (3) で表されるモノマーと、溶媒及び電解質を混合する工程、
- 2) 上記工程 1) で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程

の少なくとも前記1) から2) の工程を順次行うことである。

【0104】

【化15】

一般式(3)



【0105】

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、Aは少なくともポリエーテル基を含有する基、 R^3 は少なくとも炭素数6以上のアルキル基を有する基である。)

【0106】

これは、炭素数6以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するモノマーを含有する状態で重合を行うと、重合途中、アルキル基とポリエーテル基が互いに反発し、更にアルキル基どうしが会合し、例えば疎水基と親水基を有する界面活性剤が層状に配向構造を形成するように、アルキル基が配向した状態を形成する。アルキル基を有する側鎖部が配向した状態を形成することで、主鎖部自体も配向性を持ち、重合体全体が配向構造を形成する。この様な配向構造を形成した状態をとりながら更に重合反応が進むため、高分子骨格全体に配向性を有する構造が形成され、上記のように高分子鎖の主鎖部と側鎖部がそれぞれ配向した高分子マトリックスを有するイオン伝導構造体を製造することができると考えられる。

【0107】

(製造工程)

製造工程としては、基本的に、炭素数6以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するモノマー、溶媒と電解質を混合して得られた混合物を重合

する方法である。以下好ましい製造工程について図2～図3を参照して詳細に説明する。

【0108】

図2は、本発明の製造方法のフローチャートを示したものであり、図3は本発明の製造方法で使用する好ましい製造装置を示したものである。なお、図3の301は重合容器、302は温度調節装置、303は光エネルギー照射装置である。

【0109】

図2にしたがって本発明の製造方法を説明する。

一般式(1)に従う炭素数6以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有する第1のモノマー、溶媒と電解質を混合し、必要に応じて側鎖にポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する第2のモノマー及び架橋構造を形成し得る第3のモノマー、重合開始剤をこの混合物に添加して均一混合系になるまでよく攪拌する(工程A)。次いで、この混合物304を図3の重合容器301中に挿入し(工程B)、図3の温度調節装置302またはエネルギー線照射装置303で加熱やエネルギー線等のエネルギーをこの容器内に与えて重合反応を行う(工程C)。容器内から重合生成物を取り出しイオン伝導構造体を得る(工程D)。

【0110】

上記各モノマーの添加量としては、まず第1のモノマーと第2のモノマーの混合比率が、第1のモノマーのモル数/第2のモノマーのモル数=0.01～1、好ましくは0.02～0.5となる様に混合すると、高分子マトリックスと溶媒との親和性が良好になるため望ましい。また、第3のモノマーの添加量としては、(第1のモノマーのモル数+第2のモノマーのモル数)/第3のモノマーのモル数=0.1～30、好ましくは1～10となるように混合するとイオン伝導経路が安定に形成され機械強度も良好であるため望ましい。上記溶媒の添加量としては、上記各モノマーの合計重量に対して、好ましくは溶媒の重量/モノマーの合計重量=0.5～20が、より好ましくは1～10が望ましい。

【0111】

重合反応を行う際（工程C）、重合反応によりガス発生するような場合を除き、密閉した系で重合を行うと溶媒やモノマーの蒸発に伴う組成比変化が抑制されるため好ましい。また、必要に応じて材料モノマーの析出等で系が分離しないように超音波分散等の攪拌しながら重合を行うことや一定温度に加温して重合を行うことも好ましい。

【0112】

さらに重合反応を行う際、高分子骨格の配向性を向上させるため、磁場や電場を印加した状態で重合を行う方法、ラビング処理や疎水処理等の表面処理を施した基体に接触させて重合を行う方法が好ましく、混合物を疎水性を有する基体に接触させて重合を行うとイオン伝導経路が安定に形成されやすくなるためより好ましい。疎水性を有する基体が水の接触角で20度以上の基板であるのが好ましく、50度以上の基板であるとより好ましく、更に基体全体が均一な接触角を有していると均一にイオン伝導経路が形成されるためより望ましい。

【0113】

この基体としては、粒状、板状、円筒状等の形状の基体ができるが、板状の基体を使用するとイオン伝導経路の方向を安定にかつ均一に制御しやすくなるため好ましい。例えばこのような疎水性を有する基体としては、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等のフッ素樹脂やポリエチレン・ポリプロピレン樹脂等の疎水性樹脂の基体、ガラス・金属等の基体上にテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等のフッ素樹脂フィルムやポリエチレンフィルム・ポリプロピレンフィルム等を貼り付けた基体、ガラス・金属等の基体上にテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等のフッ素樹脂やポリエチレン・ポリプロピレン樹脂を塗布した基体、ガラス基板の水酸基をシリル化剤等で化学的に疎水基に置換した基体、二次電池の負極と正極間に本発明のイオン伝導構造体を設ける場合はテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等のフッ素樹脂やポ

リエチレン・ポリプロピレン樹脂を含有させて作製した電極構造体等の基体が挙げられる。疎水性を有する基体を接触させる方法としては、少なくとも一面以上の面が疎水性を有する基体で構成されている重合容器を使用するのが望ましい。フィルム状の重合体を作製するような場合は、得られるフィルムの最も広い面がこの基体に接触した状態で重合するとイオン伝導経路がフィルムの厚さ方向に形成されやすくなるので好ましく、フィルムの最も広い面の両面がこの基体に接触した状態で重合するのがより好ましい。

【 0 1 1 4 】

また、重合反応としては、使用するモノマーに適した重合方法を用いるが、熱エネルギーまたは紫外線を使用した重合が制御しやすいので望ましい。さらに、この重合反応がラジカル重合反応であると、温和な条件で重合することができるためより好ましい。紫外線を使用してラジカル重合反応を行うような際は、重合溶液を加熱や冷却して温度を一定に保つようにすると、反応熱や光源からの赤外線による温度変化を低減し重合を安定に行うことができるため望ましい。

【 0 1 1 5 】

また、重合反応を行う工程以外に架橋構造を形成させる工程を行うとイオン伝導構造体のイオン伝導経路がより安定になり、更に機械的強度も向上するため好ましい。この架橋構造を形成させる工程としては、前記重合反応後に架橋構造を形成する方法や重合反応と同時に進行する方法が挙げられる。重合反応後に架橋構造を形成させる方法としては、架橋構造を形成し得るモノマーにより可能な方法を使用し、例えば高分子にラジカル発生剤を添加したり、紫外線、電子線、ガンマ線、熱線、プラズマ等を照射してラジカルを発生させて架橋反応を起こす方法、高分子鎖の一部の活性基を架橋剤と反応させて架橋反応を起こす方法が挙げられる。重合反応と同時に架橋構造を形成させる方法としては、上記重合反応をそのまま使用する方法であるが、使用するモノマーの混合物中に重合反応で架橋構造を形成する第3のモノマーを添加して重合反応を行うとイオン伝導構造体のイオン伝導経路がより安定にかつ均一に形成されるようになり好ましい。

【 0 1 1 6 】

このようにして得られた高分子マトリックスを、更に磁場や電場を印加する方

法や延伸処理を行う等の方法で高分子骨格の配向性を向上させることも望ましい。これらの処理を行う際、高分子マトリックスを加熱して行くと高分子骨格の配向性を更に向上させることができるためより望ましい。

【 0 1 1 7 】

また、イオン伝導構造体は使用する形状で重合して作製する方法以外に、得られたイオン伝導構造体を所定の形状に切断して使用する方法、イオン伝導構造体を粉砕して粉末状に加工した後結着材と共に所定の形状に成型して使用する方法、イオン伝導構造体を粉砕して得られた粉末状高分子を熱プレスでフィルム等の形状に加工する方法等も挙げられる。

【 0 1 1 8 】

さらに、上記工程以外にイオン伝導構造体に支持体を含有させる工程を併有することも好ましい。支持体を含有させる工程としては、混合溶液を重合容器に挿入する際（工程B）に支持体も容器内に入れて支持体ごと重合する方法、イオン伝導構造体や高分子マトリックスを粉砕して粒状にしたものと支持体を混合する、または支持体に担持させる方法等が挙げられる。支持体としては、樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を使用するのが望ましい。これらの支持体の含有量を、イオン伝導構造体全体の好ましくは1～50wt%、より好ましくは1～40wt%に制御すると、イオン伝導構造体全体の機械的強度を向上させ、また支持体とイオン伝導体自体の界面を伝わるイオン伝導経路も適度に形成されて、かつイオン伝導体自体の占有体積を低下させることが少ないので望ましい。また、これらの支持体とイオン伝導体自体の親和性や密着性を向上させるために、コロナ放電やプラズマ処理等で支持体の表面処理を行うことも好ましい。

【 0 1 1 9 】

以上が本発明の製造工程であり、次いで本発明で使用する各材料について詳細に説明する。

【 0 1 2 0 】

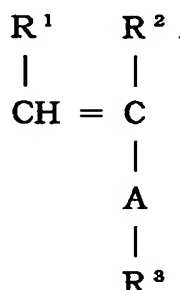
（炭素数6以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するモノマー）

炭素数6以上のアルキル基とポリエーテル基を含有する側鎖を有するモノマーとしては、下記一般式(3)で表される構造を有するモノマーであれば他の官能基を有していても良い。

【0121】

【化16】

一般式(3)



【0122】

上記式中の R^1 および R^2 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基であり、好ましくはH又はメチル基であると高分子マトリックスの配向性が向上するため望ましい。また R^3 は、少なくとも炭素数6以上のアルキル基を有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状のアルキル基でも良い。中でも、イオン伝導経路の形成の面で炭素数6から22の直鎖状のアルキル基や炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基を含有すものが望ましく、炭素数8から18の直鎖状のアルキル基がより望ましい。

【0123】

またAは、少なくともポリエーテル基、すなわちC-O-Cで表されるエーテル構造を2以上有する基を含有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状の構造でも良い。中でも、イオン伝導経路の形成の面で $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$ から成る群(m, nは正の整数)から選択される一以上を少なくとも含有する基、好ましくは $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ (n=2~100)を少なくとも含有する基、よ

り好ましくは $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$ ($n = 5 \sim 30$) を少なくとも含有する基であると望ましい。

【0124】

さらに、前記一般式 (3) の A のポリエーテル基と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の分子量 / A のポリエーテル基の分子量で 0.05 ~ 3.0 の範囲、好ましくは 0.1 ~ 1.0 の範囲内にあるとイオン伝導経路が安定に配向するので望ましく、A が $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$ を少なくとも含有する場合は、A の $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$ と R^3 のアルキル基の比率が、 R^3 のアルキル基の炭素数 / $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$ の n 数で 0.05 ~ 10.0 の範囲内、好ましくは 0.5 ~ 5.0 の範囲内にあるのがより望ましい。

【0125】

これらの好ましい具体例としては、テトラエチレングリコール n-オクチルエーテルメタクリレート、ヘキサエチレングリコール n-ドデシルエーテルメタクリレート、オクタエチレングリコール n-ヘキサデシルエーテルメタクリレート、エイコサエチレングリコール n-オクタデシルエーテルメタクリレート、テトラエチレングリコール n-オクチルエーテルアクリレート、ヘキサエチレングリコール n-ドデシルエーテルアクリレート、オクタエチレングリコール n-ヘキサデシルエーテルアクリレート、エイコサエチレングリコール n-オクタデシルエーテルアクリレート、ヘキサエチレングリコール n-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、エイコサエチレングリコール n-ノニルフェニルエーテルメタクリレート等が挙げられる。

【0126】

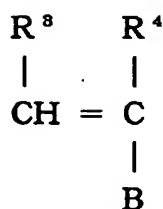
(ポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を側鎖に有するモノマー)

本発明の製造方法に使用するポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を側鎖に有するモノマーは、下記一般式 (4) で表される構造を有するモノマーであれば他の官能基を有していても良い。

【0127】

【化17】

一般式(4)



【0128】

式中、 R^3 および R^4 はそれぞれH又は炭素数2以下のアルキル基、好ましくはH又はメチル基であると高分子マトリックスの配向性が向上するため望ましい。Bは少なくともポリエーテル基、シアノ基、アミノ基、アミド基及びカーボネート基から成る群から選択される少なくとも一種以上の極性基を有する基であればその他の官能基を有していても良く、また直鎖状でも分岐状のアルキル基でも良い。また、イオン伝導構造体をリチウム電池等で使用する際は、ポリエーテル基がリチウム等との反応が起こりにくいため望ましく、中でも、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ 及び $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_1 - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_n - \text{Z}$ から成る群(1, m, nは整数、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)から選択される一以上の基を少なくとも含有する基であるのが望ましく、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{Z}$ ($n=2 \sim 100$ 、ZはH又は炭素数1~4のアルキル基)であるのがより望ましい。

【0129】

これらの好ましい具体例としては、テトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ヘキサエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、オクタエチレングリコールn-ブチルエーテルメタクリレート、エイコサエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、テトラエチレングリコールエチルエ

ーテルアクリレート、ヘキサエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、オクタエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、エイコサエチレングリコールエチルエーテルアクリレート等が挙げられる。

【0130】

(架橋構造を形成し得るモノマー)

架橋構造を形成し得る第3のモノマーとしては、水素結合やイオン対を形成して結合するイオン結合のような物理的な結合を形成するモノマーと共有結合からなる化学的な結合を形成するモノマーが挙げられるが、水素結合等の物理的結合は温度変化やpHの変化等によって結合が切断して結合状態が変化することもあるため、このような変化の少ない化学的に結合した共有結合を形成するモノマーが好ましい。またこのモノマーとしては、3以上の他のモノマーと重合し得る重合官能基を有しているものが好ましく、重合反応(工程C)のみで3以上のモノマーと重合し得る重合官能基を有するものがより好ましい。モノマーの重合官能基としては、縮合重合・重縮合・開環重合等によりエステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合等の共有結合の形成が可能な基、付加重合し得るビニル基等が挙げられる。中でも、ビニル基または環状エーテルが好ましく、ビニル基またはエポキシドがより好ましく、ビニル基が更に好ましい。特に、ビニル基を2以上有するジビニル化合物、トリビニル化合物が望ましい。ビニル基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、クロトン基等が挙げられ、エポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシジルエーテル等のアルキレンオキシドが挙げられる。

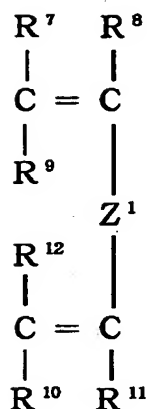
【0131】

このような中でも、架橋構造を形成し得るモノマーが下記一般式(7)で表されるモノマーであるのが望ましい。

【0132】

【化18】

一般式(7)



【0133】

式中の、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、H 又は CH_3 が好ましい。 Z^1 は架橋結合を形成する基であり、特に限定は無く一般式(7)のよ
うに両端が結合し得るものであれば特に限定は無いが、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$
、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHR}-$ 、 $-\text{S}$
 $\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ (R はアルキル基) 及びエーテル基から成る群から選ばれる少
なくとも一種以上の結合もしくは官能基を有するものが好ましく、エーテル基を
2以上有する基、すなわちポリエーテル基を有するものがより好ましい。このよ
うな具体例としては、アクリル酸ビニル、エチレングリコールジメタクリレート
、ヘキサエチレングリコールジアクリレート、トリデカエチレングリコールジ
アクリレート、エイコサエチレングリコールジメタクリレート、N, N'-メチレ
ンビスアクリルアミド、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレン
グリコールビスアリルカーボネート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ペ
ンタデカンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレー
ト、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジアリルエーテル、ジアリルサ
ルフアイド、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル
ロキシプロピルメタクリレート、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェ
ート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸

ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート等が挙げられる。

【0134】

(溶媒)

本発明の製造方法の工程1)で使用する溶媒としては、イオン伝導構造体の高分子マトリックスの可塑剤として機能する溶媒であり、重合反応を阻害しない溶媒であれば上記各モノマーと電解質が完全に溶解しなくても使用することができるが、上記各モノマーと電解質を溶解し得る溶媒が好ましく、個々のモノマーと電解質のみを溶解する溶媒の混合溶液も望ましく、更に各モノマーと電解質を溶解しかつ重合で生成する高分子マトリックスと親和性が高いものが均一な高分子マトリックスを形成することができるためより望ましい。また、後の工程でこの溶媒を除去するような場合は揮発性の高い溶媒を選択するのが望ましい。具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2-メトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スリシノニトリル、ベンゾニトリル、エチレンジアミン、トリエチレンアミン、アニリン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロエタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、o-ニトロトルエン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキサゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル等が挙げられる。なお、これらの溶媒は単独溶液でも2種以

上の混合溶液でも使用することが可能である。

【0135】

また、上記各モノマーが完全に溶解しない溶媒を使用する場合は、界面活性剤等の分散剤をこの溶媒中に添加しておく方法も可能である。この際の分散剤の添加量は溶媒に対して4重量%以下、好ましくは3重量%以下にしておくのが望ましい。分散剤を4重量%より多く添加すると、イオン伝導経路の形成時の配向性が低下しやすくなり、また洗浄しても残存する分散剤の量が多くなるので分散剤がイオン伝導を阻害しやすくなり、イオン伝導性の低下が起こりやすくなる。

【0136】

(重合開始剤)

本発明の製造方法で使用する重合開始剤としては、重縮合、付加重合、開環重合等の重合方式やラジカル重合、カチオン重合やアニオン重合等の反応機構によって適当な重合開始剤を選択して使用すれば良い。重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ケトン化合物やメタロセン化合物の光吸収分解化合物等、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $HClO_4$ 、 CCl_3CO_2H などの酸、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ などのFriedel-Crafts触媒、 I_2 、 $(C_6H_5)_3CCl$ 、アルカリ金属化合物、マグネシウム化合物等が挙げられる。上記重合開始剤のモノマーに対する添加量は、全モノマーに対してモノマー比で0.001~10重量%の範囲がモノマーの重合効率が高くまた重合度も大きくなり機械的強度が良好になるため好ましく、0.01~5重量%の範囲がより好ましい。

【0137】

(電解質)

本発明の製造方法に使用する電解質としては、上記イオン伝導構造体の項で記載したものを使用することができる。

【0138】

次いで、本発明の二次電池およびその製造方法について説明する。

本発明の二次電池は、負極と正極の間に、上述したイオン伝導構造体を、負極

面と正極面とを結ぶ方向に、イオン伝導度が最も高くなるように設けた二次電池である。また、本発明の二次電池の製造方法は、上述したイオン伝導構造体の製造方法で作製したイオン伝導構造体を、負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が最も高くなるように、イオン伝導構造体を負極と正極間に接した状態で設け、出力端子を取り出し外装材で密閉することによって作製する方法である。

【 0 1 3 9 】

具体的な二次電池の部材及び作製方法として、以下の図 4 及び図 5 を参照して説明する。

【 0 1 4 0 】

図 4 は単層式シート型電池の断面図を表している。図 4 において、4 0 1 はイオン伝導構造体、4 0 4 は負極、4 0 7 は正極、4 0 8 は外装材、4 0 9 は電極積層体である。

【 0 1 4 1 】

図 5 は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図を表している。この二次電池は、基本的には図 4 と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導構造体、電池ハウジング、出力端子を有する。

【 0 1 4 2 】

図 5 において、5 0 1 は負極、5 0 3 は正極、5 0 4 は負極端子（負極キャップ）、5 0 5 は正極端子（正極缶）、5 0 2 はイオン伝導構造体、5 0 6 はガスケットである。

【 0 1 4 3 】

ここでは単層式電池しか示していないが、負極と正極間にイオン伝導構造体をはさみ多層に積層した電池であってもよい。

【 0 1 4 4 】

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形

やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0145】

本発明のイオン伝導構造体を用いることによって、負極及び正極間で電解液を固形化することができるので、液漏れがなく、電池の密閉も容易なことから、電池の外装材の厚みを薄くすることができ、自由な形状の電池を容易に作製することができる。

【0146】

まず、図4を参照して電池の製造方法について説明する。

上記イオン伝導構造体を使用し、以下の方法で、

- ①まず負極と正極間に上記イオン伝導構造体をはさんだ構造の電極積層体409を形成し、
- ②次いで、得られた電極積層体409を、外装材408で密閉して、二次電池を作製する。

【0147】

電極積層体409を形成する方法は以下の方法が挙げられる。

(a) 上記イオン伝導構造体の製造方法で作製したフィルム状のイオン伝導構造体の両面に負極404と正極407を対向して密着させるように、負極と正極でイオン伝導構造体を挟んで電極積層体409を形成する。

【0148】

(b) 負極404表面、もしくは正極407表面、又は負極と正極の両表面に、上記イオン伝導構造体の製造方法で、薄膜状のイオン伝導構造体を形成する。ついで負極と正極をイオン伝導構造体の設けた面を対向面として密着させるか、あるいは負極と正極間に更に同様のイオン伝導構造体を挟んで密着させ電極積層体409を形成する。

【0149】

(c) 負極404と正極407を、負極と正極が直接接するのを防ぐような間隙(空隙)を介して対向させ、例えば負極及び正極を不織布や細孔を有したフィルムあるいは粒子などのスペーサーを介して対向させ、続いて正極及び負極間の間

隙（ギャップ）に上記イオン伝導構造体の製造方法でイオン伝導構造体を形成し、例えばイオン伝導構造体を形成し得るモノマー等を含有した混合物を熱重合してイオン伝導構造体を形成し、電極積層体 4 0 9 を形成する。この際、イオン伝導構造体を形成させる工程、例えばイオン伝導構造体を形成し得るモノマー等を含有した混合物を熱重合させる工程、は外装材 4 0 8 で密閉した後で行うことも可能である。

【0150】

この際、上記負極及び正極または負極と正極の両方がイオン伝導構造体を含有しているとイオン伝導構造体と電極との密着性が良好になり、界面抵抗を低減でき充放電性能も良好になるので好ましく、このイオン伝導構造体が本発明のイオン伝導構造体であるとイオン伝導性が良好になるためより好ましい。

【0151】

このイオン伝導構造体を電極に含有させる方法としては、負極及び正極にイオン伝導構造体の高分子マトリックスの原材料となるポリマー、モノマー、オリゴマーの群から選ばれる少なくとも 1 以上を含有した溶液を含浸させた後、電極の活物質層中でそれらのモノマーやオリゴマーの重合反応もしくはポリマーやオリゴマーの架橋反応でイオン伝導構造体の高分子マトリックスを形成する方法、負極活物質及び正極活物質にイオン伝導構造体を混合して集電体上に電極活物質層を形成する方法が挙げられる。

【0152】

図 5 に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層（活物質層）を含む正極 5 0 3 と負極材料層（活物質層）を備えた負極 5 0 1 が少なくともイオン伝導構造体 5 0 2 を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶 5 0 5 内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ 5 0 4 により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット 5 0 6 が配置されている。

【0153】

以下では、図 5 に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

（1）負極（5 0 1）と正極（5 0 3）の間にイオン伝導構造体（5 0 2）を挟

持させた電極積層体を前述した (a) ~ (c) の方法で形成し、正極缶 (505) に組み込む。

(2) 負極キャップ (504) とガスケット (506) を組み立てる。

(3) 上記 (2) を、かしめることによって、電池は完成する。

【0154】

なお、上述した電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0155】

次に、図4を参照して、電池の部材の例についてより詳細な説明を行う。

(負極)

負極404は集電体402と活物質層403から構成されている。尚、本発明では、“活物質”とは電池における充電及び放電の電気化学的反応（該反応の繰返し）に関与する物質を総称する。

【0156】

本発明の二次電池がリチウムイオンの酸化還元を利用したリチウム二次電池の場合、負極の活物質層に用いる材料としては、充電時にリチウムを保持するもので、リチウム金属、リチウムと電気化学的に合金化する金属、リチウムをインターカレートする炭素材料もしくは遷移金属化合物、が挙げられる。上記リチウムと電気化学的に合金化する金属としては、Bi, In, Pb, Si, Ag, Sr, Ge, Zn, Sn, Cd, Sb, Tl, Hg等が挙げられ、金属が非晶質相を有する合金であるとイオン伝導構造体との密着性が良好であるため好ましく、Snの非晶質合金がより好ましい。上記遷移金属化合物としては、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物などが挙げられる。上記リチウム二次電池の負極活物質に使用する遷移金属化合物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが好適に用いられる。

【0157】

上記負極活物質が、粉末状であれば結着剤を混合し、場合によっては導電補助材も添加して集電体上に塗布やプレス等で負極活物質層403を形成し、箔や板状であれば集電体上にプレス等で貼り付けて負極を作成する。また、メッキや蒸着法で集電体上に上記材料の薄膜を形成する方法を用いることもできる。上記蒸着方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition)、電子ビーム蒸着、スパッタリング、などの方法が挙げられる。いずれのリチウム二次電池用の負極も減圧下で十分に乾燥することが必要である。

【0158】

負極に使用する結着剤としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビリニデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミドが挙げられるが、電極上でイオン伝導構造体を直接形成するような場合はフッ素樹脂等の疎水性を有する結着剤を使用すると高分子マトリックスの配向性がより向上するため望ましい。

【0159】

本発明における負極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、負極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0160】

(正極)

正極407は集電体406と活物質層405から構成されている。

本発明の二次電池がリチウムイオンの酸化還元を利用したリチウム二次電池の場合、正極の活物質層に用いる材料としては、放電時にリチウムを保持するもの

で、リチウムをインターカレートする遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、などの遷移金属化合物が挙げられる。上記リチウム二次電池の正極活物質に使用する遷移金属化合物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au が挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが好適に用いられる。電池組み立て時にリチウムを含有していない負極活物質を使用する場合は、正極活物質としてリチウムをあらかじめ含有したリチウム遷移金属酸化物等の化合物を使用するのが好ましい。

【0161】

本発明における正極は、集電体、正極活物質、導電補助材、結着剤、などから構成される。この正極は、正極活物質、導電補助材、及び結着剤などを混合したものを、集電体の表面上に成形して作製される。

【0162】

正極に使用する導電補助剤としては、黒鉛、ケッチェンブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラック、ニッケルなどの金属微粉末などが挙げられる。正極に使用する結着剤としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビリニデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミドが挙げられるが、電極上でイオン伝導構造体を直接形成するような場合はフッ素樹脂等の疎水性を有する結着剤を使用すると高分子マトリックスの配向性がより向上するため望ましい。

【0163】

正極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、正極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複

合金が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0164】

(絶縁パッキング)

ガasket (506) の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。

【0165】

(外装材・電池ハウジング)

二次電池において各部材を収容する電池ハウジングは、図5に示す例では、電池の正極缶505及び負極キャップ504から構成される。図5に示す例では正極缶505及び負極キャップ504が、電池ハウジング(ケース)と出入口端子を兼ねているため、ステンレススチールが好ましく用いられる。

【0166】

また図4に示す例のように、電池の外装材408がハウジングを兼用しない場合には、板状及びフィルム状のプラスチック材、金属箔もしくは蒸着金属膜をプラスチックフィルムでラミネートしたラミネートフィルムなどのプラスチックと金属の複合材、などが好適に用いられる。本発明の二次電池がリチウム二次電池である場合には、外装材としては、水蒸気やガスを透過しない材料を用いることがより好ましく、水蒸気の侵入経路をふさぐ密閉化できることが肝要である。

【0167】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、文中、部、及び%とあるのは重量基準である。

【0168】

実施例1

(イオン伝導構造体の合成)

第1のモノマーとしてアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーとして炭素数が12であるアルキル基を有するn-ドデシルポリエチレングリコー

ル（エチレンオキサイド数＝20）アクリレート5部、第2のモノマーのポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝9）メチルメタクリレート6部と架橋剤である第3のモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝13）0.2部を、プロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.002部を添加した。そして、この混合液をフッ素樹脂層を片面に形成した石英ガラス板2枚とテフロン（登録商標）製のスペーサー（厚さ50 μ m）で形成したセル（図3の重合容器301）内に挿入した。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。なお、フッ素樹脂層を形成した石英ガラス表面（樹脂層形成面）の水の接触角を測定したところ117度であった。次いで上記のセルを70℃で1時間加熱して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出しフィルム状のイオン伝導構造体（横10cm×縦6cm×厚み50 μ m）を得た。

【0169】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に1日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【0170】

また、得られたフィルム状のイオン伝導構造体を偏光顕微鏡を用いてクロスニ

コル偏光下でフィルム面の観察を行ったところ、暗視野から明視野への変化がフィルム面全面でほぼ均一に観察され（最も明視野の多い時に暗視野が若干見られた）、フィルム面に対して平行方向に高分子骨格が並んだ構造が観察された。また、このイオン伝導構造体を粘弾性測定装置（DMS）にて高分子鎖の側鎖部の緩和温度を測定し、X線小角散乱測定装置でフィルム面に対して平行方向（X軸、Y軸方向）や厚さ方向（Z軸）を含むあらゆる方向から、側鎖部の緩和温度以下である室温で、それぞれ測定を行った。なおこの測定の際は、測定方向に対して試料形状が一定なるように調整して測定を行った。

【0171】

その結果、フィルム面に対して厚さ方向（Z軸方向）で測定したとき、図6のピークが出現し、他の方向から測定した際、この位置のピーク強度はZ軸方向の時のピーク強度よりかなり小さかった。この際、Z軸方向のピーク強度は、最もピーク強度の弱い方向に対して、ピーク強度比で5倍であった。また、フィルム面のX軸に沿った方向（X軸方向）で図6のピーク位置とは異なる位置でピークが出現し、この位置のピークはフィルム面に沿った方向（XY面方向）以外では出現しなかった。この際、ピーク強度はX軸方向が最も強く、他のXY面方向（X軸方向を除く）の最もピーク強度の弱い方向に対してピーク強度比で8倍であった。次いで、測定試料を側鎖部の緩和温度以上の100℃に加熱してフィルム面に対して厚さ方向（Z軸）から同様に測定したところ、図6のピークが温度上昇とともにピーク強度が減少するという変化が観察され、加熱により側鎖部の図1（a）のような配向が崩れてくる結果となった。この様な変化はフィルム面に対して垂直方向以外ではほとんど見られなかった。以上の結果から、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。これらの結果は下記表1～6に表した。

【0172】

さらに、このフィルム状のイオン伝導構造体をもう2枚のステンレス板で挟み、図7のように結線し、両電極702間のイオン伝導構造体701の抵抗値を測定した。測定は、ミリオームメータから成るインピーダンス測定装置703を用い、入力電圧が0.1Vで1キロヘルツのサイン波の測定信号でインピーダンス

測定をし、抵抗値 r を求め、イオン伝導構造体の厚み d と面積 A を測定し、式（イオン伝導度 σ ） = $d / (A \times r)$ からフィルム状のイオン伝導構造体の厚さ方向のイオン伝導度を算出した。

【 0 1 7 3 】

また、ギャップ電極のネガパターンのマスクをガラス基板に密着させてアルミニウムを電子ビーム蒸着して作製したギャップ電極上に、上記フィルム状のイオン伝導構造体を密着させ、両電極のイオン伝導構造体の抵抗値を測定した。測定は、上記測定と同様にミリオームメータから成るインピーダンス測定装置を用い、同様に 1 キロヘルツの測定信号でインピーダンス測定をし、抵抗値 r を求め、イオン伝導構造体の厚み d を測定し、式（イオン伝導度 σ ） = （ギャップ電極の電極間のギャップ幅 w ） / （ギャップ電極の長さ $L \times d \times r$ ） からフィルム状のイオン伝導構造体のフィルム面方向のイオン伝導度を算出した。このフィルム状のイオン伝導構造体のイオン伝導度は、厚さ方向がフィルム面方向の 9 倍の値であり、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。この結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 1 7 4 】

実施例 2 ～ 5

（イオン伝導構造体の合成）

実施例 2 ～ 5 では、第 1 のモノマーとして実施例 1 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーの n - ドデシルポリエチレングリコールアクリレートに替わり、アルキル基の炭素数が異なるモノマーを使用した以外は実施例 1 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 1 7 5 】

第 1 のモノマーのアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーとして、実施例 2 では炭素数が 6 である n - ヘキシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 20）アクリレートを、実施例 3 では炭素数が 8 である n - オクチルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 20）アクリレートを、実施例 4 では炭素数が 18 である n - オクタデシルポリエチレングリコール（

エチレンオキサイド数=20) アクリレート、実施例5では炭素数が24であるn-テトラコサニルポリエチレングリコール(エチレンオキサイド数=20) アクリレートをそれぞれ5部使用し、後は実施例1と同様に、第2のモノマーのポリエチレングリコール(エチレンオキサイド数=9) メチルメタクリレート6部と架橋剤である第3のモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレンオキサイド数=13) 0.2部を、プロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例1と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0176】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマスペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで熔融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に1日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【0177】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置(DMS)とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したとこ

る、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1～6に表した。

【0178】

また、実施例1と比較例2とともにアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数と配向性について比較したところ、図8に示したように、炭素数が6以上であると比較例2の炭素数1の場合に比べて配向性を有するようになり、炭素数8以上では配向性が向上することが解った。

【0179】

図8は、本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。同図8中、イオン伝導構造体の側鎖の配向度は、X線小角散乱測定装置で測定した側鎖部に相当するピークの強度比を以下のように表したものである。

【0180】

配向度＝最もピーク強度の強い方向のピーク強度／最もピーク強度の弱い方向のピーク強度

【0181】

実施例6～10

(イオン伝導構造体の合成)

実施例6～10では、第1のモノマーとして実施例1で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーのn-ドデシルポリエチレングリコールメタクリレートに替わり、ポリエーテル基のエチレンオキサイド数が異なるモノマーを使用し、下記の様に調整した混合液を使用した以外は実施例1と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0182】

第1のモノマーのアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーとして、実施例6ではエチレンオキサイド数が2であるn-ドデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝2）アクリレートを、実施例7ではエチレンオキサイド数が5であるn-ドデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝5）アクリレートを、実施例8ではエチレンオキサイド数が20であるn

ードデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝20）アクリレート、実施例9ではエチレンオキサイド数が30であるn-ードデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝30）アクリレートを、実施例10ではエチレンオキサイド数が100であるn-ードデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝100）アクリレートをそれぞれ7部使用し、後は実施例1と同様に、第2のモノマーのポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝9）エチルメタクリレート5部と架橋剤である第3のモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝23）0.4部を、ジエトキシエタン60部とエチレンカーボネート60部及び電解質であるヘキサフルオロリン酸リチウム15部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例1と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0183】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に1日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【0184】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置（DMS）とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様

にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 1 8 5 】

また、比較例 3 とともにアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのポリエーテル基のエチレンオキサイド数と配向性について比較したところ、図 9 に示したように、エチレンオキサイド数が 2 以上であると比較例 3 のエチレンオキサイドが無い場合に比べて配向性が向上し、エチレンオキサイド数 5 以上では配向性が更に向上することが解った。

【 0 1 8 6 】

図 9 は、本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのポリエーテル基のエチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。同図 9 中、イオン伝導構造体の側鎖の配向度は、X 線小角散乱測定装置で測定した側鎖部に相当するピークの強度比を以下のように表したものである。

【 0 1 8 7 】

配向度＝最もピーク強度の強い方向のピーク強度／最もピーク強度の弱い方向のピーク強度

【 0 1 8 8 】

実施例 1 1 ～ 1 4

(イオン伝導構造体の合成)

第 1 のモノマーとして実施例 1 1 ～ 1 4 では、実施例 1 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーの n - ドデシルポリエチレングリコール (エチレンオキサイド数 2 0) メタクリレートに替わり、アルキル基の炭素数及びポリエーテル基のエチレンオキサイド数が異なるモノマーを使用した以外は実施例 1 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 1 8 9 】

第 1 のモノマーのアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーとして、実施例 1 1 ではアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 4 . 5 である n

ーオクタデシルテトラエチレングリコールアクリレートを、実施例 1 2 ではアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 9 である n-オクタデシルジエチレングリコールアクリレートを、実施例 1 3 ではアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 0.4 である n-ドデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝30）アクリレートを、実施例 1 4 ではアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 0.088 である n-オクチルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝90）アクリレートをそれぞれ 10 部使用し、後は実施例 1 と同様に、第 2 のモノマーのテトラエチレングリコールブチルメタクリレート 5 部と架橋剤である第 3 のモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝13）0.2 部を、プロピレンカーボネート 61 部とエチレンカーボネート 61 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 13 部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 1 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0190】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に 1 日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【0191】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置（DMS）と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結

果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 1 9 2 】

また、アルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 0. 6 である実施例 1 とともにアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数と配向性について比較したところ、図 1 0 に示したように、アルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数が 0. 6 と 4. 5 では配向性がより向上することが解った。

【 0 1 9 3 】

図 1 0 は、本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。同図 1 0 中、イオン伝導構造体の側鎖の配向度は、X線小角散乱測定装置で測定した側鎖部に相当するピークの強度比を以下のように表したものである。

【 0 1 9 4 】

配向度＝最もピーク強度の強い方向のピーク強度／最もピーク強度の弱い方向のピーク強度

【 0 1 9 5 】

実施例 1 5

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 1 5 では、実施例 1 で使用したフッ素樹脂層を形成した石英ガラスのセルに替わり、下記方法で作製した電極と多孔質膜である支持体を使用してイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 1 9 6 】

(1) 電極の作製

アルゴンガス気流中 2 0 0 0 ℃ で熱処理した天然黒鉛の微粉末 9 0 部にポリフ

ッ化ビニリデン粉10部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン100部を添加してペーストを調整した。得られたペーストを、銅箔に塗布し、150℃で減圧乾燥した。

【0197】

ポリエチレン製の多孔質フィルムの両面に上記方法で作製した電極2枚を電極面が内側になるように積層し、実施例1で作製した重合前の混合液を多孔質フィルムと電極層に含浸させた。なお、上記方法で作製した電極表面の水の接触角を測定したところ65度であった。その後は、実施例1と同様にして重合処理を行い、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0198】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に1日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【0199】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置（DMS）とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例4に比べて良好であった。これらの結果は下記表1～6に表した。

【 0 2 0 0 】

実施例 1 6

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 1 6 は、第 1 のモノマーとして実施例 1 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーを変更し、更に第 2 のモノマーのポリエチレングリコール (エチレンオキサイド数 = 9) メチルメタクリレートを使用せずにイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 2 0 1 】

第 1 のモノマーのアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーとして炭素数が 9 であるアルキル基を有する n -ノニルフェニルポリエチレングリコールポリプロピレングリコール (エチレンオキサイド数 = 1 0, プロピレンオキサイド数 = 1 0) アクリレート 1 1 部と架橋剤である第 3 のモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 0. 2 部を、プロピレンカーボネート 6 1 部とエチレンカーボネート 6 1 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 3 部の比率で混合して得られた電解液に添加し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 1 と同様に、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 0 2 】

得られたイオン伝導構造体を赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。また、得られたイオン伝導構造体中の未反応モノマーの割合を分析するため、イオン伝導構造体をテトラヒドロフラン溶液に 1 日浸漬した後このテトラヒドロフラン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で分析したところ、未反応モノマーや低分子量の重合反応物等は観察されず、全てのモノマーが高分子マトリックス中に化学的に結合されていると考えられる結果となった。

【 0 2 0 3 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様に、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 2 0 4 】

比較例 1

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 1 は、実施例 1 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーを使用せずに合成を行った。

【 0 2 0 5 】

実施例 1 で使用したポリエチレングリコール (エチレンオキサイド数 = 9) メチルメタクリレート 1 1 部と架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 0. 2 部を、プロピレンカーボネート 6 1 部とエチレンカーボネート 6 1 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 3 部の比率で混合して得られた電解液に添加し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 1 と同様に、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 0 6 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 2 0 7 】

比較例 2

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 2 は、実施例 1 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーに替わり、アルキル基の炭素数が 1 であるモノマーを使用した以外は実施例 1 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0208】

アルキル基の炭素数が 1 であるポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 20）メチルメタクリレート 5 部と、実施例 1 で使用したポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 9）メチルメタクリレート 6 部と架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 13）0.2 部を、プロピレンカーボネート 61 部とエチレンカーボネート 61 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 13 部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 1 と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0209】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1～6 に表した。

【0210】

比較例 3

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 3 は、実施例 6 で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーの替わりにドデシルアクリレートを使用して合成を行った。

【0211】

ドデシルアクリレート 7 部と実施例 6 で使用したポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 9）エチルメタクリレート 5 部と架橋剤であるモノマーの

ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝23）0.4部を、ジエトキシエタン60部とエチレンカーボネート60部及び電解質であるヘキサフルオロリン酸リチウム15部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例6と同様にして、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0212】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例6同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及びX線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部はそれぞれ配向性を有していたが、実施例6に比べると配向性は低かった。また、このイオン伝導構造体を実施例6と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度及び低温時のイオン伝導性についても測定した。これらの結果は下記表1～6に表した。

【0213】

比較例4

（イオン伝導構造体の合成）

比較例4は、実施例15で使用したアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーを使用せずに、実施例15と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0214】

ポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝9）メチルメタクリレート11部と架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝13）0.2部を、プロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液に添加し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例15と同様にして、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0215】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例15と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及びX線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導

構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 5 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 2 1 6 】

比較例 5

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 5 は、モノマーを使用せず親水性のポリマーを使用した。

【 0 2 1 7 】

直鎖状のポアクリロニトリル 1 0 部、可塑剤であるエチレンカーボネート 4 0 部とプロピレンカーボネート 4 0 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 0 部を混合し、この混合物を 2 枚のガラス板とテフロン（登録商標）製のスペーサー（厚さ 5 0 μ m）で形成したセル内に挿入し密閉した。次いで上記のセルを 0℃ に冷却して、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 1 8 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 ～ 6 に表した。

【 0 2 1 9 】

【評価 1】

表 1 ～ 6 は、実施例 1 ～ 1 6 及び比較例 1 ～ 5 で作製したフィルム状のイオン伝導構造体の配向性とイオン伝導性について規格化してまとめたものである。表中において、実施例 1 の結果を基準として実施例 2 ～ 1 6 および比較例 1 ～ 5 を比較した値として記載したものである。

【 0 2 2 0 】

その結果、表 1 ～ 6 に記載したように実施例のフィルム状のイオン伝導構造体

はすべて配向性と異方伝導性を有し、また厚さ方向のイオン伝導性が良好であった。

【 0 2 2 1 】

また、図 1 1 には実施例 1 及び 3 と比較例 1 及び 5 の温度とイオン伝導性の相関図を示した。この相関図に見られるように、特に低温時のイオン伝導性が比較例に比べてかなり良好であることがわかった。なお、図 1 1 において、イオン伝導度は、比較例 1 のイオン伝導構造体の厚さ方向の各温度でのイオン伝導度を基準とし、それぞれのイオン伝導構造体のイオン伝導度を比較して表した値である。

【 0 2 2 2 】

【表 1】

表 1

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例 1 と 主な相違点)	配向性 * 1				イオン伝導性 * 2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
実施例 1	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 20) アクリレート	アルキル基 炭素数 : 12	厚さ 方向	5	フィルム 面方向	8	1	1	9
実施例 2	ヘキシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 20) アクリレート	アルキル基 炭素数 : 6	厚さ 方向	2	フィルム 面方向	4.5	0.8	0.8	7.5
実施例 3	オクチルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 20) アクリレート	アルキル基 炭素数 : 8	厚さ 方向	4	フィルム 面方向	5.5	0.9	0.8	8
実施例 4	オクタデシルポリエチレングリ コール (エチレンオキシド数 20) アクリレート	アルキル基 炭素数 : 18	厚さ 方向	6	フィルム 面方向	8.5	1.1	0.9	9

【0223】

【表 2】

表 2

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例1と 主な相違点)	配向性 * 1				イオン伝導性 * 2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
実施例 5	テトラコサルポリエチレングリ コール (エチレンオキシド 数20) アクリレート	アルキル基 炭素数 : 24	厚さ 方向	6.2	フィルム 面方向	9	0.8	0.8	7
実施例 6	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数2) アクリレート	エチレンオキ サイド数 : 2	厚さ 方向	3.5	フィルム 面方向	5.5	0.8	0.8	5.8
実施例 7	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数5) アクリレート	エチレンオキ サイド数 : 5	厚さ 方向	5.5	フィルム 面方向	6.5	0.9	0.9	7.8
実施例 8	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数20) アクリレート	エチレンオキ サイド数 : 20	厚さ 方向	6	フィルム 面方向	8	1	0.9	8.5

【0224】

【表 3】

表 3

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例1と 主な相違点)	配向性 *1				イオン伝導性 *2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
実施例 9	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数30) アクリレート	エチレンオキ サイド数 : 30	厚さ 方向	5.8	フィルム 面方向	7.5	0.9	0.8	8.2
実施例 10	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数100) アクリレート	エチレンオキ サイド数 : 100	厚さ 方向	5	フィルム 面方向	5.5	0.8	0.8	6.8
実施例 11	オクタデシルテトラエチレング リコールアクリレート	アルキル基の 炭素数/エチ レンオキシ ド数 : 4.5	厚さ 方向	5.8	フィルム 面方向	7.5	0.9	1	8.5

【0225】

【表 4】

表 4

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例 1 と 主な相違点)	配向性 * 1				イオン伝導性 * 2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
実施例 12	オクタデシルジエチレングリ コールアクリレート	アルキル基の 炭素数/エチ レンオキシサイ ド数 : 9	厚さ 方向	4	フィルム 面方向	5.5	0.9	0.9	6.5
実施例 13	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 30) アクリレート	アルキル基の 炭素数/エチ レンオキシサイ ド数 : 0.4	厚さ 方向	4.5	フィルム 面方向	5	0.9	0.9	7.1
実施例 14	オクチルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 90) アクリレート	アルキル基の 炭素数/エチ レンオキシサイ ド数 : 0.088	厚さ 方向	2.5	フィルム 面方向	4	0.8	0.8	5.1

【0226】

【表 5】

表 5

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例 1 と 主な相違点)	配向性 * 1				イオン伝導性 * 2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
実施例 15	ドデシルポリエチレングリコー ル (エチレンオキシド数 20) アクリレート	電極使用	厚さ 方向	4	フィルム 面方向	4.4	0.9	0.9	5.9
実施例 16	ノニルフェニルポリエチレング リコールポリプロピレングル コール (エチレンオキシド数 = 10、プロピレンオキシド数 = 10) アクリレート	極性基を有す るモノマー 無し	厚さ 方向	7	フィルム 面方向	9	0.8	0.8	8.5
比較例 1	なし	アルキル基と ポリエーテル 基を側鎖に有 するモノマー 無し	なし	1	なし	1	0.3	0.4	1

【0227】

【表 6】

表 6

	アルキル基とポリエーテル基 を側鎖に有するモノマー	合成方法 (実施例 1 と 主な相違点)	配向性 * 1				イオン伝導性 * 2		
			側鎖部		主鎖部		25℃の イオン 伝導度	-20℃ のイオン 伝導度	異方 イオン 伝導性
			配向 方向	ピーク 強度比	配向 方向	ピーク 強度比			
比較例 2	ポリエチレングリコール (エチレンオキシド数 20) メチルメタクリレート	アルキル基 炭素数 : 1	なし	1	なし	1	0.3	0.3	1
比較例 3	なし	ドデシルアクリレート使用	厚さ 方向	2	フィルム 面方向	3.5	0.6	0.6	3
比較例 4	なし	電極使用	なし	1	なし	1	0.4	0.3	1
比較例 5	なし	ポリアクリロ ニトリル使用	なし	1	なし	1	0.3	0.3	1

【0228】

(注)

* 1. 配向性

実施例 1 の項に記載した方法で、イオン伝導構造体のフィルム面に対して平行方向や厚さ方向を含むあらゆる方向から X 線小角散乱測定装置で測定を行い、側鎖部及び主鎖部に相当するピークが最も強くなる方向をそれぞれの配向方向とした。またピーク強度比はその最も強いピーク強度を持つ方向の、最もピーク強度の弱い方向に対するピーク強度比を示した。

【0229】

* 2. イオン伝導性

イオン伝導度は、実施例 1 の項に記載した方法で、25℃と-20℃の場合のイオン伝導構造体の厚さ方向のインピーダンスを測定し、インピーダンス値からイオン伝導度をそれぞれ算出した。実施例 2～16 及び比較例 1～5 は実施例 1 を基準として比較評価した。

【0230】

異方イオン伝導性は、実施例 1 の項に記載した方法で、イオン伝導構造体の厚さ方向とフィルム面方向のイオン伝導度をそれぞれ測定し、フィルム面方向に対する厚さ方向のイオン伝導度を以下のように表した。それぞれの方向のイオン伝導度の測定は実施例 1 に記載の方法で行った。

【0231】

異方イオン伝導性＝イオン伝導構造体のフィルム面に垂直な方向のイオン伝導度／イオン伝導構造体のフィルム面に平行な方向のイオン伝導度

【0232】

実施例 17～19

実施例 1、4 及び 8 で作製した混合液を使用し、以下の方法でシート形電池を作製した。実施例 17 では実施例 1 で作製した混合液を、実施例 18 では実施例 4 で作製した混合液を、実施例 19 では実施例 8 で作製した混合液を使用した。その後、得られた電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 7 に表した。

【 0 2 3 3 】

(二 次 電 池 の 作 製)

先ず、負極と正極の調製を行い、支持体の多孔質フィルムの両面に負極と正極を対向させ貼り合わせた後、アルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するモノマーと溶媒及び電解質を含有する混合液を含浸させ、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉した後モノマーを重合させて、シート形電池を作製した。作製手順を図4を参照して以下に説明する。

【 0 2 3 4 】

(1) 負 極 4 0 4 の 作 製 手 順

アルゴンガス気流中 2 0 0 0 ℃ で熱処理した天然黒鉛の微粉末 9 0 部 にポリフッ化ビニリデン粉 1 0 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 1 0 0 部を添加してペーストを調整した。得られたペーストを、銅箔である集電体 4 0 2 に塗布し、1 5 0 ℃ で減圧乾燥した。次いで、所定のサイズに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極 4 0 4 を得た。

【 0 2 3 5 】

(2) 正 極 4 0 7 の 作 製 手 順

コバルト酸リチウム粉末 9 0 部 に、アセチレンブラック 5 部、ポリフッ化ビニリデン 5 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 1 0 0 部を添加してペーストを調整した。得られたペーストを、アルミニウム箔である集電体 4 0 6 に塗布して乾燥した後、ロールプレス機で正極活物質層をプレスした。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、1 5 0 ℃ で減圧乾燥して正極 4 0 7 を得た。

【 0 2 3 6 】

(3) 二 次 電 池 の 組 み 立 て

すべての操作はアルゴンガス雰囲気下で行った。

ポリエチレンの多孔質フィルムの両面に上記 (1) 及び (2) で得られた負極と正極を電極活物質層が対向するように配置した。この電極積層体の負極と正極の間に、実施例 1 7 では実施例 1 で作製した n-ドデシルポリエチレングリコー

ル（エチレンオキサイド数＝20）アクリレート5部、ポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝9）メチルメタクリレート6部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝13）0.2部とラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.002部を、プロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液に溶解させた混合液を、実施例18では実施例4で作製した同様の混合液を、実施例19では実施例8で作製した同様の混合液を挿入した。次いで、この電極積層体を、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉した。その後、70℃に加熱して1時間重合反応を行って、図4に示すシート形電池を作製した。

【0237】

実施例20

実施例20では、実施例17で使用した負極及び正極にイオン伝導構造体を含有させる処理を行って以下のようにシート形電池を作製した。

【0238】

（負極及び正極の処理）

n-ドデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝20）アクリレート5部、ポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数＝9）メチルメタクリレート6部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数＝13）0.2部及びラジカル重合開始剤の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.04部と、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比1：1のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた1モル／リットルの電解液とを混合した混合溶液140部を、実施例17で使用した負極及び正極に含浸させ、 10 mW/cm^2 の紫外線を1時間照射して重合反応を行い、電極活物質層中にイオン伝導構造体を含有する電極を作製した。

【0239】

（二次電池の作製）

実施例 1 7 と同様に、ポリエチレンの多孔質フィルムの両面に上記方法で得られた負極と正極を電極活物質層が対向するように配置した。この電極積層体の負極と正極の間に、実施例 1 7 で使用した n -ドデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 20）アクリレート 5 部、ポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 9）メチルメタクリレート 6 部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 13）0.2 部とラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 0.002 部を、プロピレンカーボネート 61 部とエチレンカーボネート 61 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 13 部の比率で混合して得られた電解液に溶解させた混合液を挿入した。次いで、この電極積層体を、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉した。その後、70℃に加熱して 1 時間重合反応を行って、図 4 に示すシート形電池を作製した。

【0240】

このようにして得られた電池を実施例 1 7 と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 7 に表した。

【0241】

実施例 2 1

実施例 2 1 では、実施例 1 7 で使用した負極及び正極を使用し、負極と正極間で以下のようにイオン伝導構造体を形成して、シート形電池を作製した。

【0242】

（二次電池の作製）

実施例 1 7 で使用した負極上に、スペーサーのシリカビーズ（粒径 50 μm ）を塗布し、実施例 1 7 で使用した正極を電極活物質層が対向するように配置した。この電極積層体の負極と正極の間に、 n -オクタデシルポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 10）アクリレート 7 部、ポリエチレングリコール（エチレンオキサイド数 = 6）メチルメタクリレート 4 部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 23）

0. 3部とラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.002部を、ジエチルカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び電解質であるヘキサフルオロリン酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液に溶解させた混合液を挿入した。次いで、上記の電極積層体を70℃に加熱して1時間重合反応を行った。その後、この電極積層体を、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【0243】

このようにして得られた電池を実施例17と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表7に表した。

【0244】

実施例22

実施例22では、実施例20で作製した負極と正極を使用し、イオン伝導構造体には実施例1で作製した物を使用して、以下のようにシート形電池を作製した。

【0245】

実施例1で作製したイオン伝導構造体の両面に、実施例20で処理を行った負極と正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【0246】

このようにして得られた電池を実施例17と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表7に表した。

【0247】

比較例6～7

比較例1及び2で作製した混合液を使用し、実施例17と同様の方法でシート形電池を作製した。比較例6では比較例1で作製したポリエチレングリコール（

エチレンオキサイド数=9) メチルメタクリレート 11部と架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数=13) 0.2部を、プロピレンカーボネート 61部とエチレンカーボネート 61部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 13部の比率で混合して得られた混合液を、比較例 7 では比較例 2 で作製した同様の混合液を使用した。その後、得られた電池の充放電試験を行ったところ、実施例に比べて容量及びサイクル寿命が悪く、特に低温時の容量が大きく低下した。この結果は下記表 7 に表した。

【0248】

比較例 8

実施例 22 で使用したイオン伝導構造体の代わりに比較例 1 で作製したイオン伝導構造体を使用する以外は、実施例 22 と同様の方法でシート形電池を作製した。その後、得られた電池の充放電試験を行ったところ、実施例に比べて容量及びサイクル寿命が悪く、特に低温時の容量が大きく低下した。この結果は下記表 7 に表した。

【0249】

比較例 9

イオン伝導構造体の代わりに電解液を使用し、以下の方法でシート形電池を作製し、その後得られた電池の充放電試験を行った。この結果は下記表 7 に表した。

【0250】

(二次電池の作製)

まず、負極と正極の調製を実施例 17 と同様に行い、ポリエチレンの多孔質フィルム の両面に負極と正極を対向させ貼り合わせ、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル/リットルの電解液を含浸保持させた後、ポリプロピレン/アルミニウム箔/ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。なお、正極及び負極は実施例 17 と同様の物を使用した。

【0251】

〔評価 2〕

実施例 1 7 ～ 2 2 及び比較例 6 ～ 9 で作製した二次電池を、下記表 7 に示した方法で 2 5 ℃ と - 2 0 ℃ での容量試験及び電池のサイクル寿命の試験をそれぞれ行い、試験結果を表 7 にまとめて記載した。表 7 は、実施例 1 7 の結果を基準として各実施例および比較例を比較した値として記載したものである。

〔0 2 5 2〕

その結果、表 7 に記載したように実施例の二次電池は、すべて、容量及びサイクル寿命が良好で、さらに大電流で放電した時の容量が格段に良好な二次電池が得られることが解った。また、実施例の二次電池は低温時においても比較例 9 の電解液を使用した液系の二次電池と同等の充放電特性を持つことが解った。中でも実施例 2 1 はイオン伝導経路が安定に形成されやすいために最も良好な結果が得られた。

〔0 2 5 3〕

【表 7】

表 7

	25℃での容量試験 * 3		- 20℃での 容量試験 * 3	サイクル寿命 * 4
	1C 放電での容量	3C 放電での容量		
実施例 17	1	1	1	1
実施例 18	1	1	0.9	1
実施例 19	1	1.1	1.1	1
実施例 20	1.1	1	1	1
実施例 21	1.1	1.1	1.1	1
実施例 22	1	0.9	1	0.9
比較例 6	0.8	0.5	0.6	0.8
比較例 7	0.9	0.5	0.4	0.8
比較例 8	0.7	0.4	0.5	0.7
比較例 9	1.2	1.3	1.2	1

【0 2 5 4】

注)

* 3. 容量試験

(1) 25℃での容量試験

各電池を 25℃環境下 0.2C の電流値（正極の活物質質量から算出した電池容量／時間の 0.2 倍の電流値、すなわち一定の電流値で電池の全容量を 5 時間で充電または放電させる場合の電流値）で 5 時間充電した後、同じ電流値で 2.5V まで放電する充放電試験を 1 サイクルとして、このサイクルを 3 回繰り返した（1～3 サイクル）。その後 4 サイクル目として、25℃環境下 0.2C の電流値で 5 時間充電し、それぞれ 25℃の環境下 1C の電流値（正極の活物質質量から算出した電池容量／時間の 1 倍の電流値）で 2.5V まで放電した。この 4 サイクル目の充電容量に対する放電容量の割合を以下のように評価し、1C での容量とした。

【0255】

次いで、各電池を 25℃環境下 0.2C の電流値で 5 時間充電した後、同じ電流値で 2.5V まで放電する充放電試験を 1 サイクルとした充放電サイクルを 3 回繰り返かえた（5～7 サイクル）。その後、8 サイクル目として、25℃環境下 0.2C の電流値で 5 時間充電し、それぞれ 25℃の環境下 3C の電流値（正極の活物質質量から算出した電池容量／時間の 3 倍の電流値）で 2.5V まで放電した。この 8 サイクル目の充電容量に対する放電容量の割合を以下のように評価し、3C での容量とした。

【0256】

1C での容量 = 4 サイクル目の放電容量 (mAh) / 4 サイクル目の充電容量 (mAh)

3C での容量 = 8 サイクル目の放電容量 (mAh) / 8 サイクル目の充電容量 (mAh)

なお、実施例 18～22 及び比較例 6～9 は実施例 17 の 1C 及び 3C での容量をそれぞれ基準として比較評価した。

【0257】

(2) - 20℃での容量試験

上記 25℃での容量試験（1～8 サイクル）後、9 サイクル目として、25℃環境下 0.2C の電流値で 5 時間充電し、各電池をそれぞれ -20℃に冷却し -20℃環境下 1C の電流値で 2.5V まで放電した。この 9 サイクル目の充電容

量に対する放電容量の割合を以下のように評価し、 -20°C での容量とした。

【0258】

-20°C での容量 = 9 サイクル目の放電容量 (mA h) / 9 サイクル目の充電容量 (mA h)

なお、実施例 18 ~ 22 及び比較例 6 ~ 9 は実施例 17 の -20°C での容量をそれぞれ基準として比較評価した。

【0259】

* 4. サイクル寿命

サイクル寿命は、上記 25°C での容量試験で得られた 3 サイクル目の放電容量を基準として、0.5C の電流値での充放電と、10 分の休憩時間からなる充放電試験を 1 サイクルとして行い、電池容量の 60% を下回ったサイクル回数により評価した。なお、実施例 18 ~ 22 及び比較例 6 ~ 9 は実施例 17 を基準として比較評価した。

【0260】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、イオン伝導性が高く機械的強度に優れたイオン伝導構造体が提供される。

さらに本発明のイオン伝導構造体を二次電池に適用することでサイクル寿命が長くエネルギー密度の高い性能劣化の少ない二次電池の提供が可能になる。

また、本発明の製造方法によれば、上記のイオン伝導構造体および二次電池を容易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のイオン伝導構造体の高分子構造を模式的に示す図である。

【図 2】

本発明の製造方法を示したフローチャート図である。

【図 3】

本発明の製造方法で使用する重合容器を模式的に示す図である。

【図 4】

本発明の二次電池の一態様を示す断面図である。

【図 5】

本発明の二次電池の他の態様を示す断面図である。

【図 6】

本発明の実施例 1 で作製したイオン伝導構造体の X 線小角散乱測定のプロファイル図である。

【図 7】

実施例においてイオン伝導構造体のインピーダンスを測定するための系を模式的に示す図である。

【図 8】

本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。

【図 9】

本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのポリエーテル基のエチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。

【図 1 0】

本発明のイオン伝導構造体を構成するアルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数／エチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。

【図 1 1】

本発明の実施例 1 及び 3 と比較例 1 及び 5 で作製したイオン伝導構造体の温度とイオン伝導度の相関を表した図である。

【符号の説明】

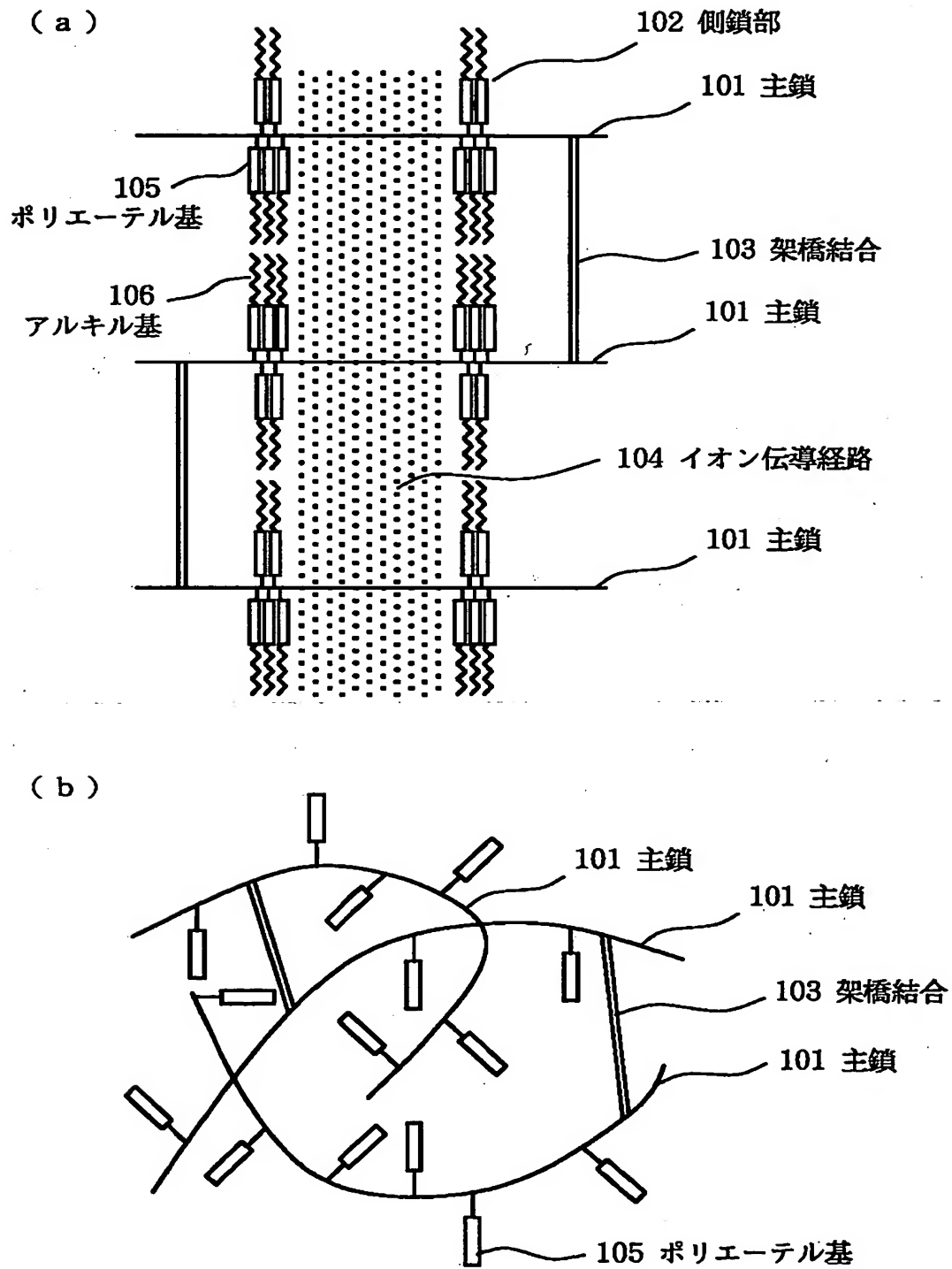
- 1 0 1 主鎖
- 1 0 2 側鎖
- 1 0 3 架橋結合
- 1 0 4 イオン伝導経路

- 1 0 5 ポリエーテル基
- 1 0 6 アルキル基
- 3 0 1 重合容器
- 3 0 2 温度調節装置
- 3 0 3 光エネルギー照射装置
- 3 0 4 混合物
- 4 0 1, 5 0 2, 7 0 1 イオン伝導構造体
- 4 0 2 負極集電体
- 4 0 3 負極活物質
- 4 0 4, 5 0 1 負極
- 4 0 5 正極活物質
- 4 0 6 正極集電体
- 4 0 7, 5 0 3 正極
- 4 0 8 電池ハウジング (外装材)
- 4 0 9 電極積層体
- 5 0 4 負極缶 (負極端子)
- 5 0 5 正極缶 (正極端子)
- 5 0 6 ガスケット
- 7 0 2 電極
- 7 0 3 インピーダンス測定装置

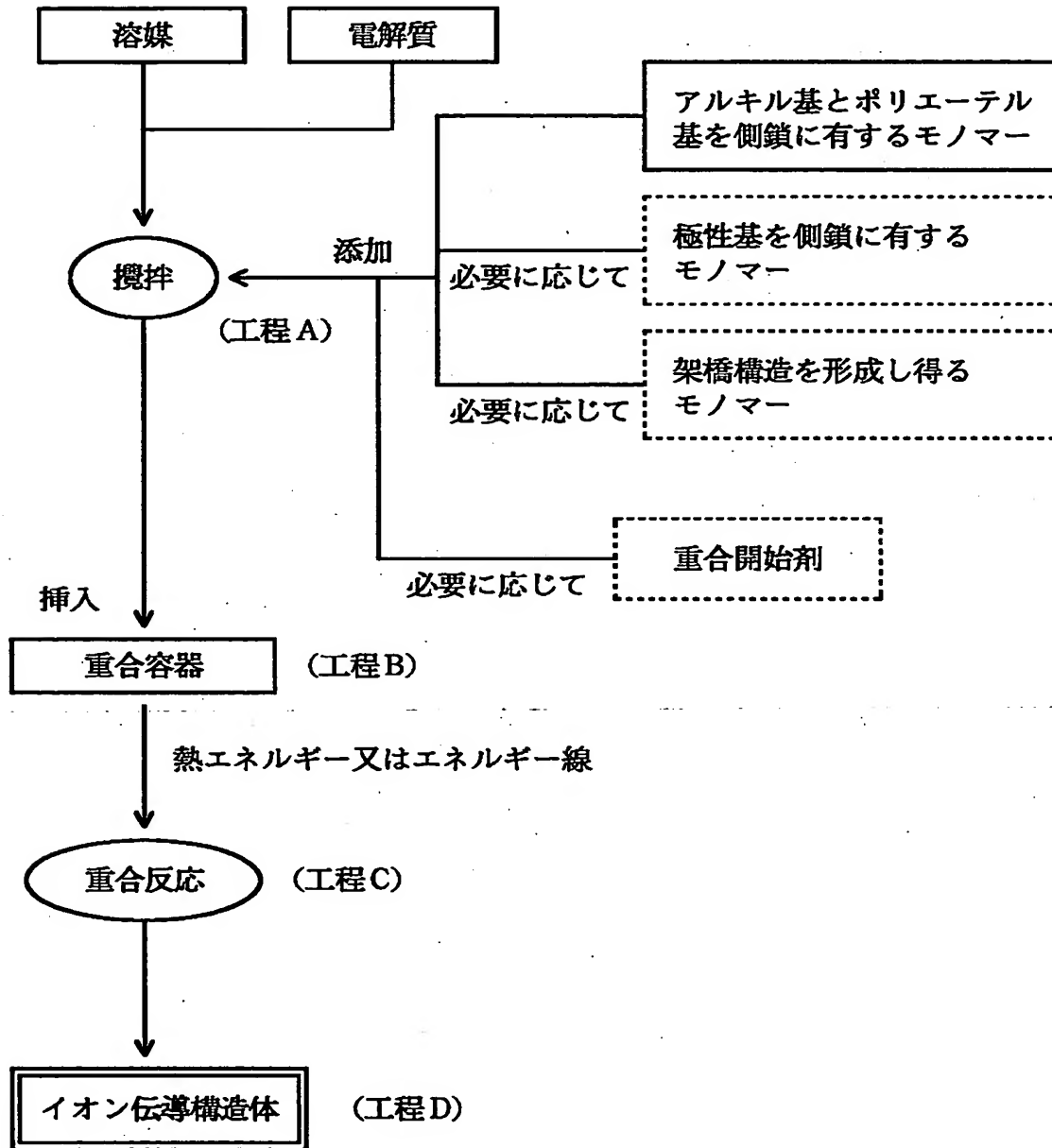
【書類名】

図面

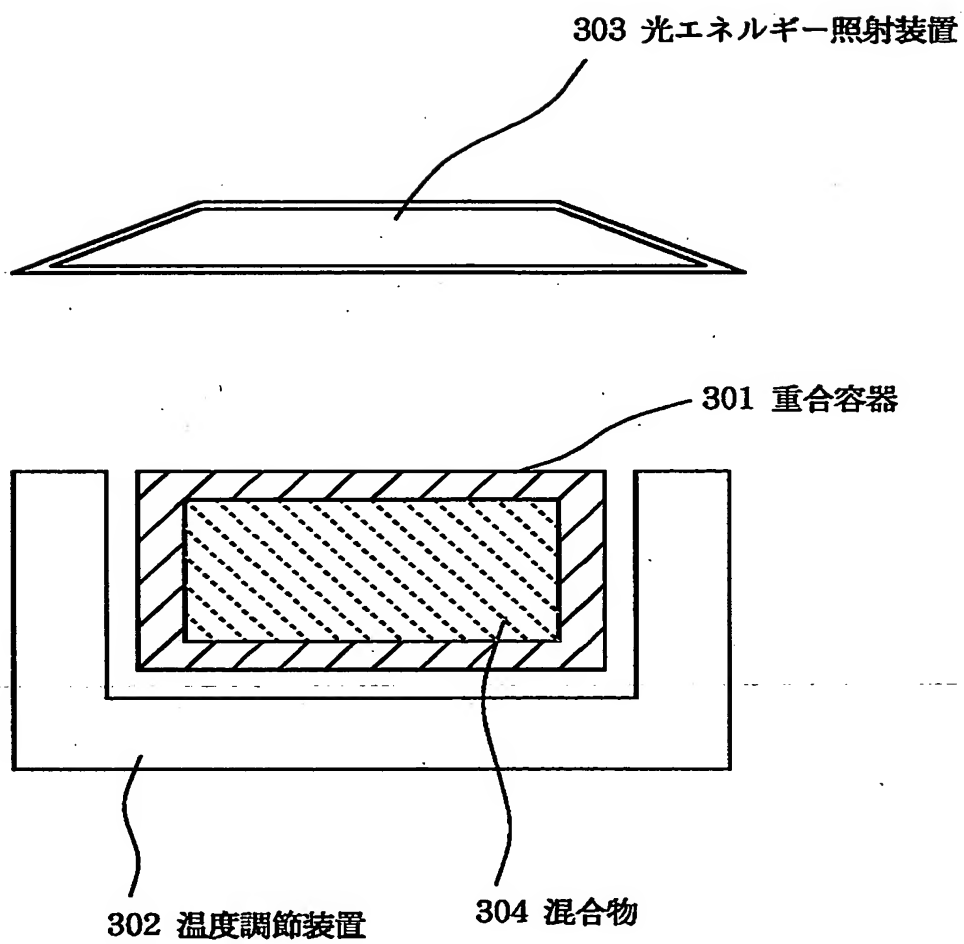
【図1】



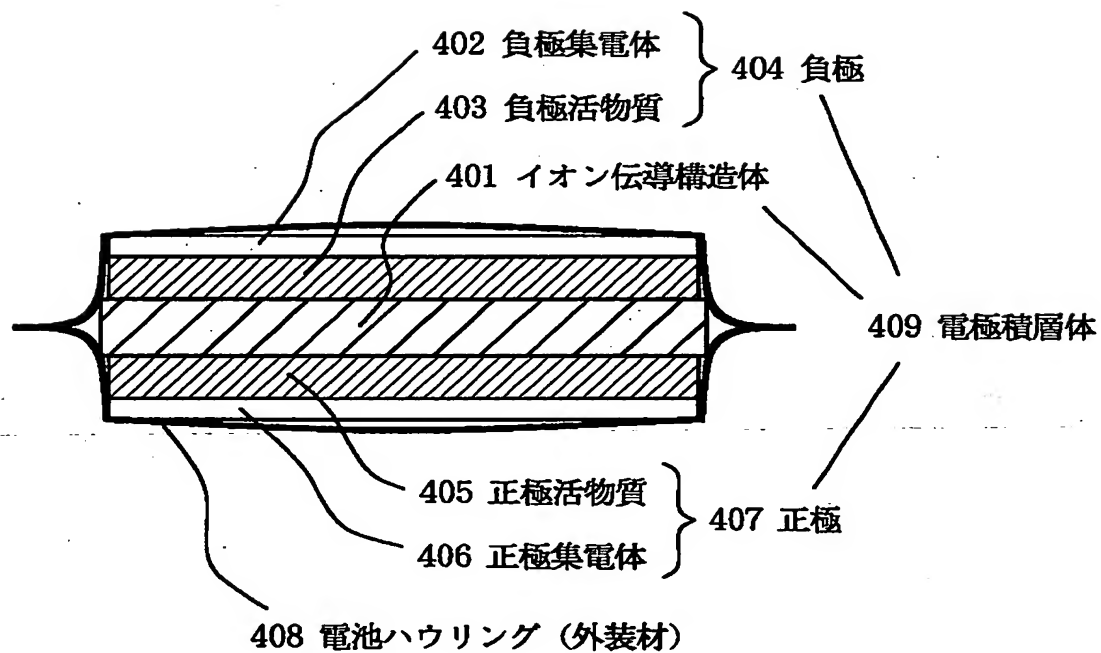
【図 2】



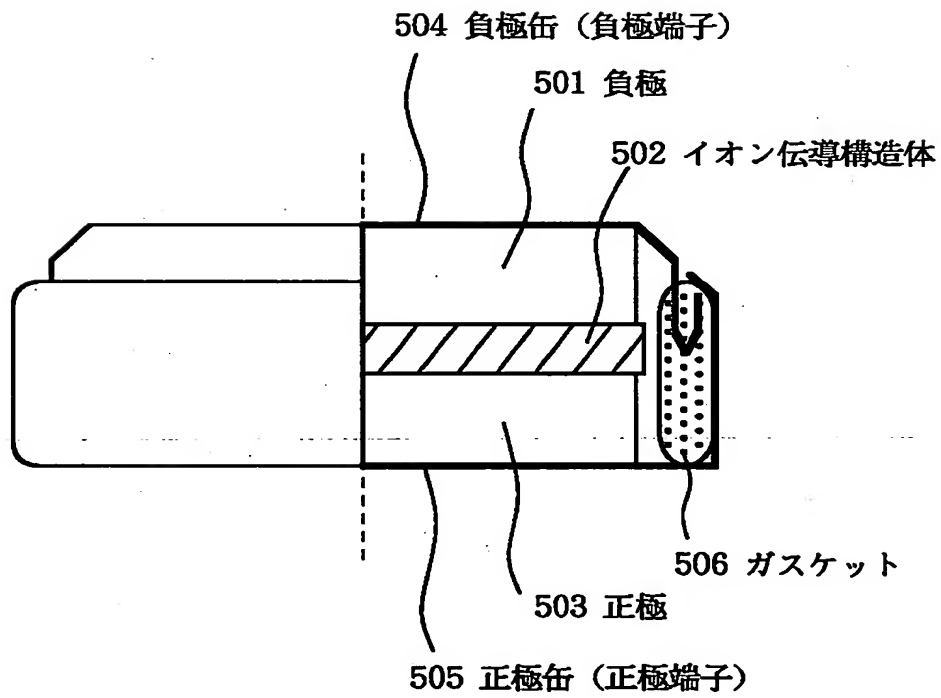
【図 3】



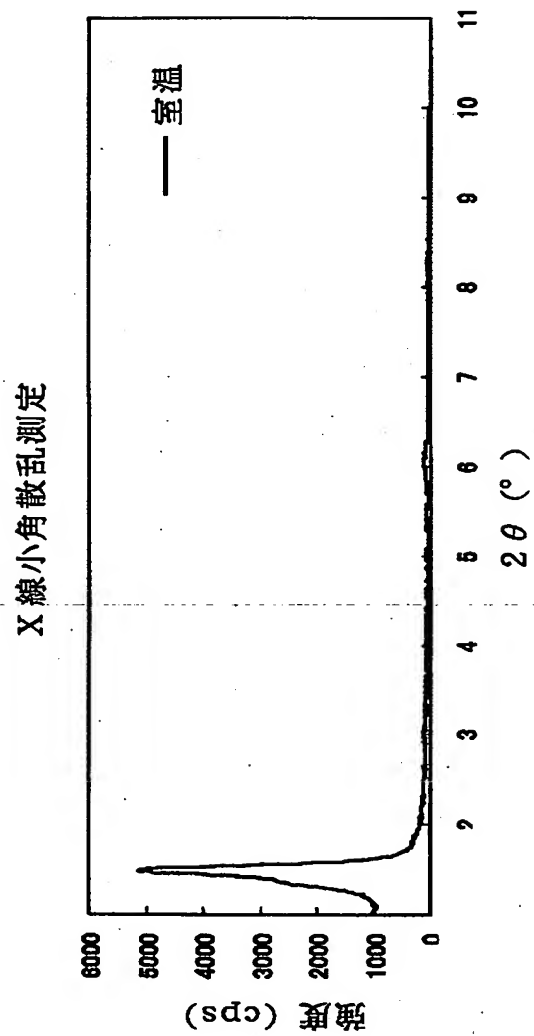
【図 4】



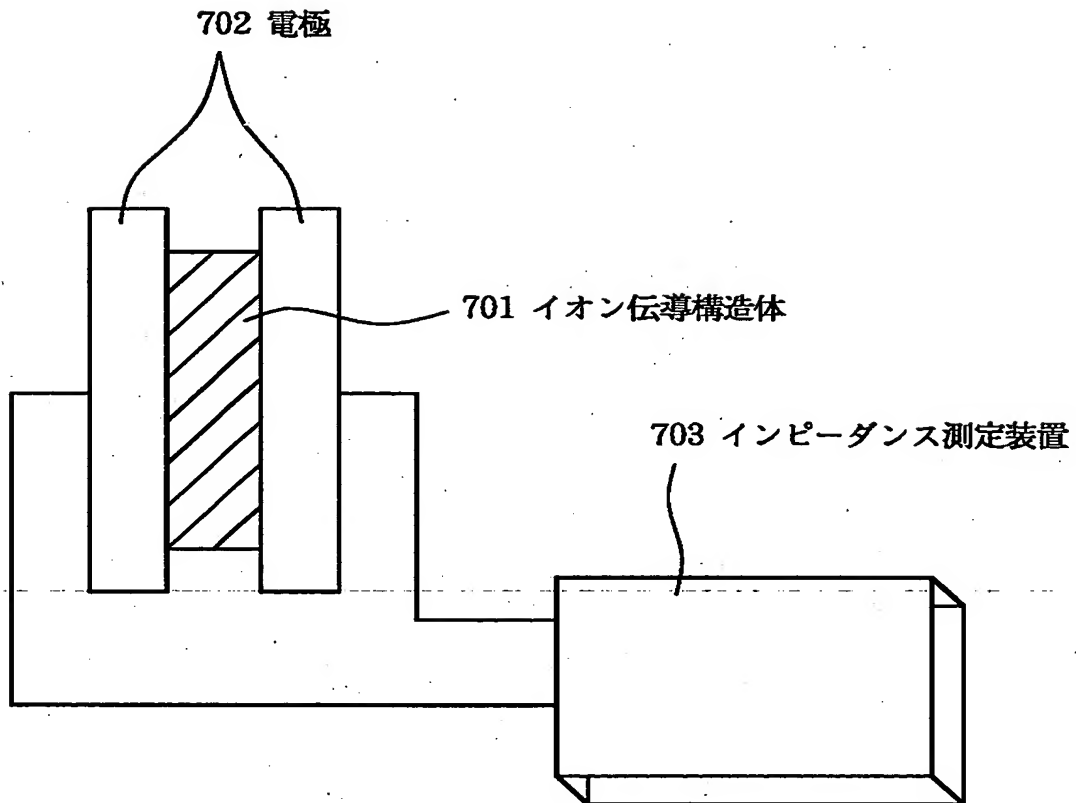
【図5】



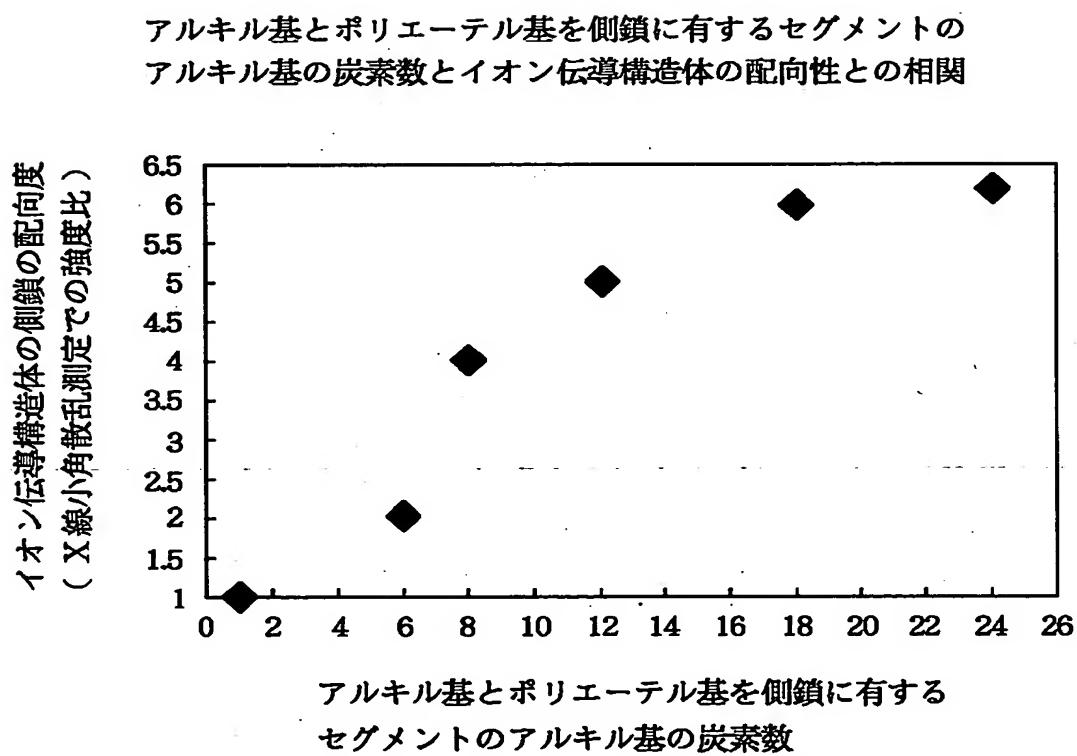
【図6】



【図 7】

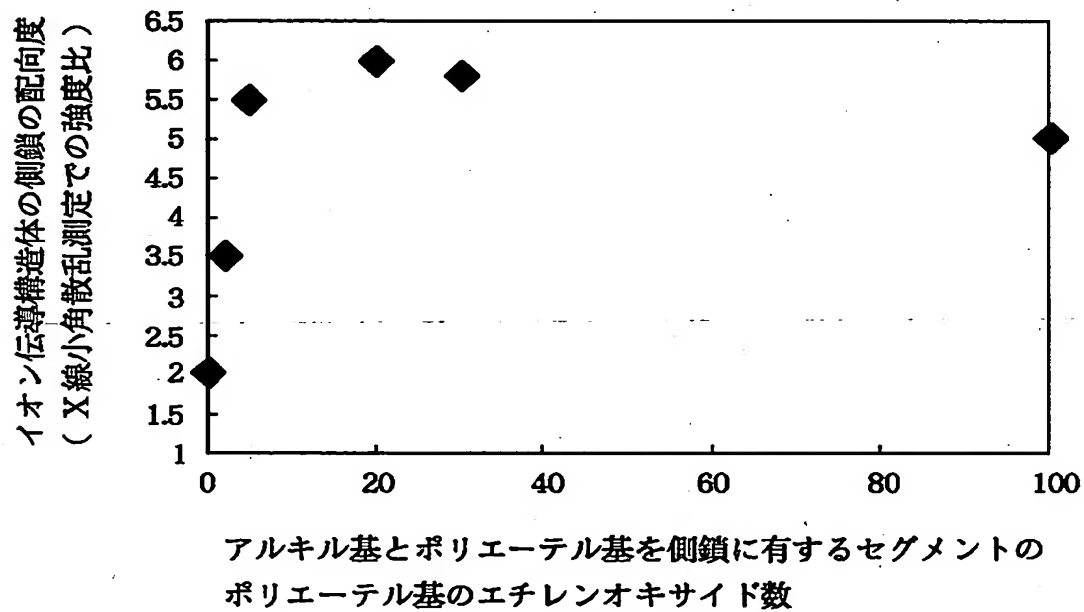


【図 8】



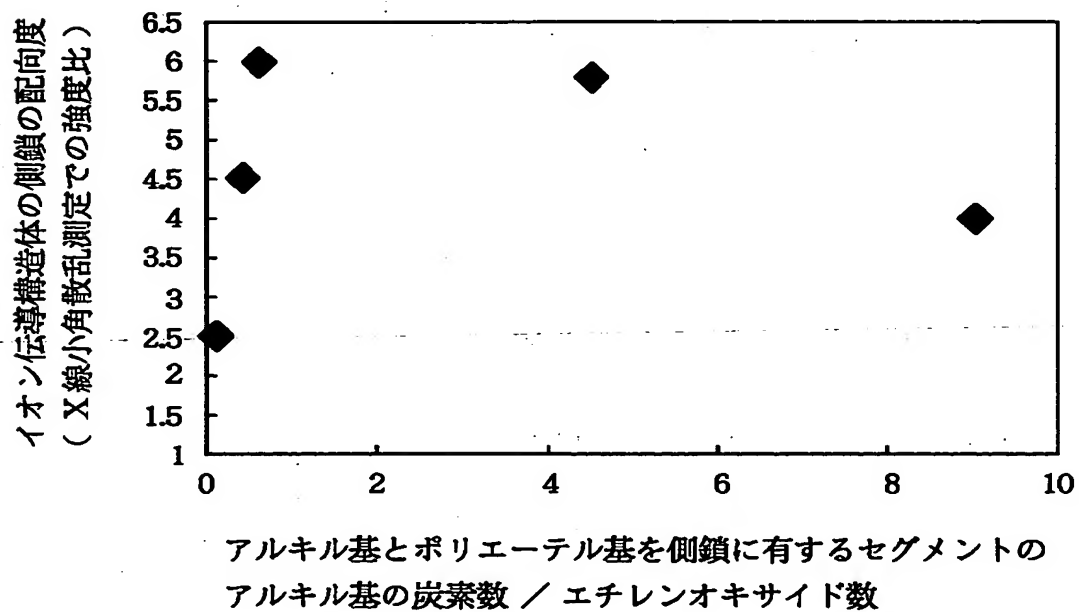
【図9】

アルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのポリエーテル基のエチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関

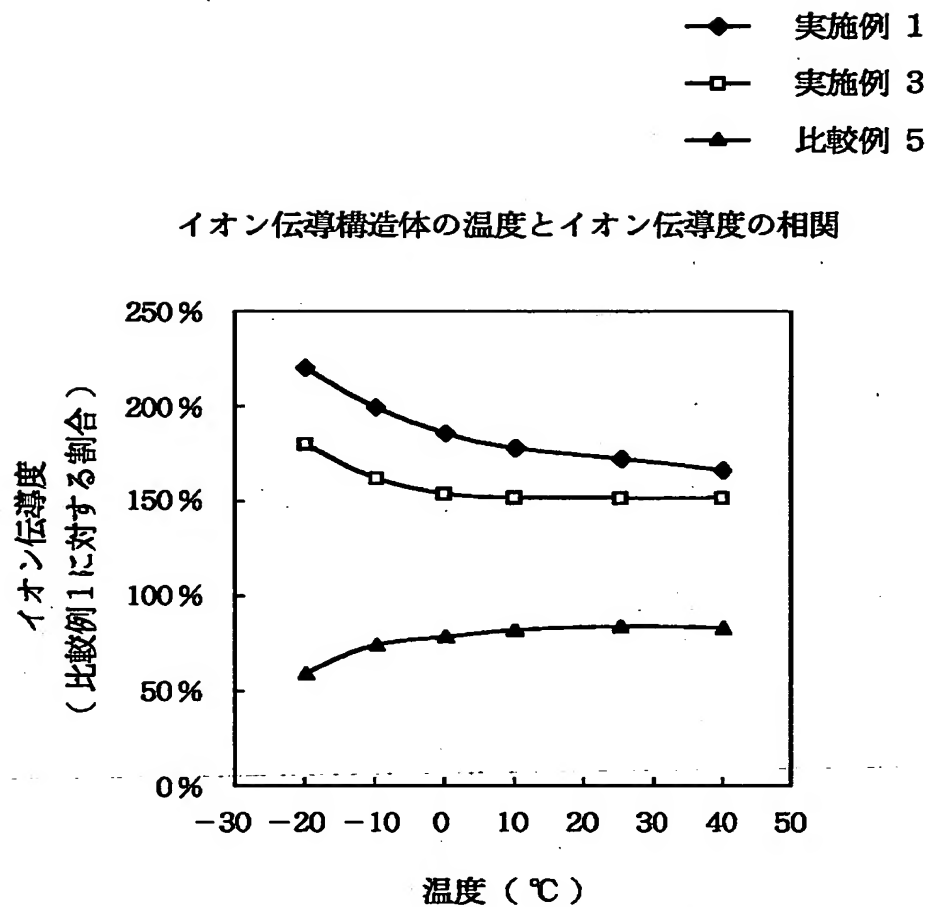


【図 1 0】

アルキル基とポリエーテル基を側鎖に有するセグメントのアルキル基の炭素数 / エチレンオキサイド数とイオン伝導構造体の配向性との相関



【図 1 1】



【書類名】 要約書

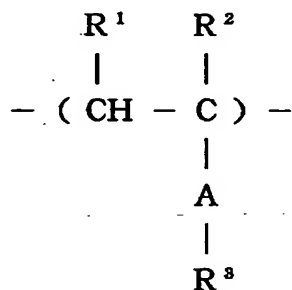
【要約】

【課題】 高イオン伝導性で充放電効率の高いイオン伝導構造体及びそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 高分子マトリックス、可塑剤としての溶媒及び電解質から主として構成され、該高分子マトリックスが下記一般式（１）で表されるセグメントを少なくとも含有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と一般式（１）の側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有するイオン伝導構造体、及び対向して設けられる正極及び負極の間に前記イオン伝導構造体を負極面と正極面を結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置してなる二次電池。

【化１】

一般式（１）



（ R^1 ， R^2 はH又は炭素数2以下のアルキル基、Aはポリエーテル基を含有する基、 R^3 は炭素数6以上のアルキル基を有する基である。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-387423
受付番号	50101868879
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年12月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100069017
【住所又は居所】	東京都豊島区北大塚2丁目11番5号 平和堂ビル403号室 渡辺特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 徳廣

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社